SÉRIE : B
N° d'ORDRE : 106
N° de SÉRIE : 57

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean DAVID
Maître-assistant au Collège Scientifique Universitaire d'Angers

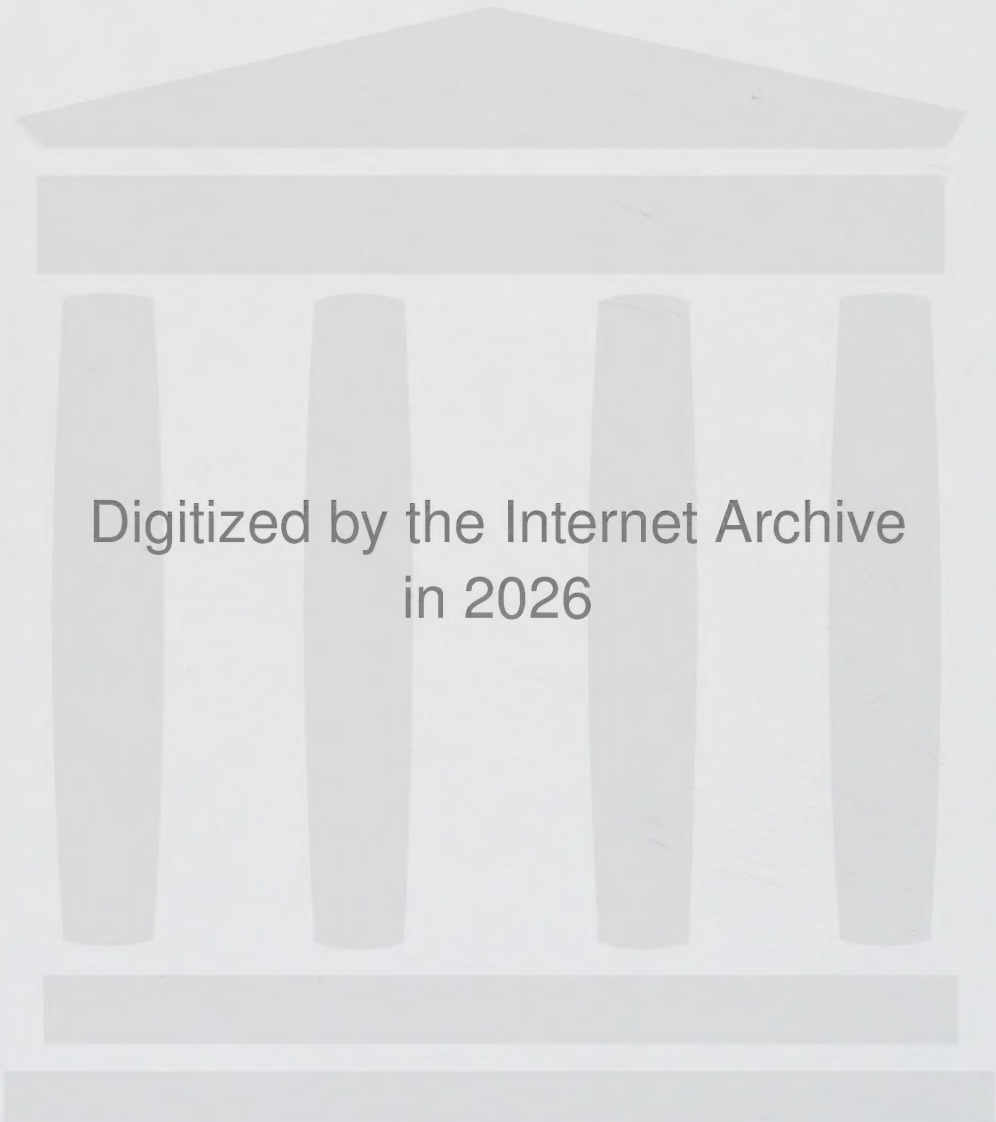
---

Étude de quelques composés azotés du magnésium.

Soutenue le 27 février 1971 devant la commission d'examen

MM. J. PRIGENT — *Président*

P. HAGENMULLER
J. LANG
D. GRANDJEAN — *Examinateurs*


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552709_0035

SÉRIE : B

N° d'ORDRE : 106

N° de SÉRIE : 57

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DE LA MATIÈRE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean DAVID

Maître-assistant au Collège Scientifique Universitaire d'Angers

---

Étude de quelques composés azotés du magnésium.

Soutenue le 27 février 1971 devant la commission d'examen

MM. J. PRIGENT — *Président*

P. HAGENMULLER
J. LANG
D. GRANDJEAN — *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.

Professeurs Honoraires

M. ANTOINE L.
M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J.C.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUDEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. LIEUTAUD M.
M. NEDELEC J.C.
M. VERJUS J.P.
M. TRILLING L.

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J.Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST
M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P.Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M.A.

Chimie

M. VENE J.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIER R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.

M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. TALLEC A.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)

M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
M. MAGNE F.
Melle GOAS G.

Mme LEMOINE C.

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.

M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Conseiller Administratif des Services Universitaires

M. R. BOURDIGUEL

A mon Maître

Monsieur Jean LANG

Professeur à la Faculté des Sciences de Rennes

Hommage de ma profonde gratitude

A Monsieur Paul HAGENMULLER

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux

Hommage respectueux

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de chimie minérale C de la Faculté des Sciences de Rennes sous la direction de M. le Professeur Jean Lang.

Je voudrais exprimer ici, à mon Maître, toute ma reconnaissance pour les conseils judicieux et les encouragements bienveillants qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je me permets d'exprimer mes très respectueux remerciements à M. le Professeur Jacques Prigent qui m'a fait l'honneur d'accepter la Présidence de mon Jury de Thèse.

M. le Professeur Paul Hagenmuller avec qui j'ai fait mes premiers travaux scientifiques a bien voulu faire partie du Jury. C'est un devoir pour moi de lui exprimer ici ma déférente gratitude.

Je prie M. le Professeur Daniel Grandjean, qui a accepté de juger ce travail de bien vouloir agréer l'assurance de mes plus vifs remerciements.

Je remercie également M. Yves Laurent, Maître-Assistant à la Faculté, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée dans les recherches cristallographiques.

Tous mes camarades du Laboratoire trouveront ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : Techniques analytiques et expérimentales.
Matières premières et produits de départ : préparations et caractéristiques.

CHAPITRE II : Le nitrure de Magnésium : Mg_3N_2.

CHAPITRE III : Le système Mg_3N_2 - Si_3N_4.

CHAPITRE IV : Le système Mg_3N_2 - Ge_3N_4.

CHAPITRE V : Etude structurale de $MgSiN_2$ et $MgGeN_2$.

CHAPITRE VI : Le système Mg_3N_2 - Ca_3N_2.

CHAPITRE VII : Les systèmes M_3N_2 - TiN.

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

INTRODUCTION

Ce travail a pour but la préparation et l'étude des propriétés de quelques composés azotés du magnésium.

Le plus simple d'entre eux, Mg_3N_2, était encore imparfaitement connu lorsque nous avons commencé ces recherches. A l'inverse de celle de Be_3N_2 (1) (2), l'étude de sa structure n'avait été qu'ébauchée par Hägg (3) puis von Stackelberg et Paulus (1). Mitchell avait même annoncé l'existence de trois variétés allotropiques (4).

Parmi les nitrures du type $A^{II}\ B^{IV}\ N_2$, la littérature ne signalait que $CaSiN_2$ (5)(6)(7)(8)(9) et $BeSiN_2$ (10).

Nous avons donc commencé par établir, à l'aide de monocristaux, la structure complète du nitrure de magnésium puis nous avons étudié ses possibilités de combinaison avec Si_3N_4 et Ge_3N_4. Nous avons ainsi préparé $MgSiN_2$ et $MgGeN_2$ qu'on peut d'ailleurs obtenir de diverses autres façons et nous avons étudié quelques unes de leurs propriétés chimiques. Les structures cristallines de ces nitrures doubles ont été déterminées en tenant compte des analogies qu'ils présentent avec $BeSiN_2$.

Au cours de notre travail est paru un mémoire sur ces mêmes sujets. Les auteurs (11) utilisant l'action conjointe de la température et de la pression avaient tenté de combiner les nitrures de magnésium et de calcium avec les nitrures de silicium et de germanium. N'ayant obtenu aucun résultat, ils en avaient conclu que la combinaison n'était possible que grâce à l'utilisation de réactifs spécialement activés.

D'autre part, nous avons montré qu'il est possible de faire réagir les nitrures alcalino-terreux entre eux. Nous avons commencé ces recherches sur le système Mg_3N_2 - Ca_3N_2 dans lequel nous avons mis en évidence le composé $Mg_3Ca_3N_4$ et nous nous proposons de les étendre ultérieurement.

Enfin, nous inspirant d'un travail de Juza (12) qui obtint des composés Li_5MN_3 dans lesquels M est indifféremment un élément IV B ou IV A, nous avons étudié les systèmes Mg_3N_2 (Ca_3N_2) - TiN.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

MATIERES PREMIERES

I.- TECHNIQUES DE SYNTHESE

Toutes les préparations ont été effectuées sur des poudres obtenues par broyage des produits de départ au mortier d'agate ou au broyeur Dangoumau puis tamisage (tamis de 150 mesh). Après réalisation des mélanges, ceux-ci étaient homogénéisés au mortier d'agate, puis le plus souvent pastillés sous 10 à 12 T/cm^2, que les essais aient été effectués en nacelle ou en tube scellé.

Les tubes en acier inoxydable 18/8 étaient, après chargement, mis sous vide puis remplis le plus souvent de gaz inerte avant scellement. Ils étaient chauffés sous azote pour éviter leur oxydation.

La manipulation et la pesée de nos produits hygroscopiques étaient effectuées dans des boites "sèches".

Toutes les manipulations sous courant de gaz étaient précédées par de longues purges.

La prise de température a été effectuée chaque fois que cela a été possible dans l'axe du tube laboratoire au-dessus du produit en réaction et contre le récipient chauffé.

Quelques manipulations ont été effectuées sous pression et selon deux techniques :

A - Pression de contact.

Les échantillons maintenus entre des plaques et un anneau de garde en acier inoxydable ou bien entre plaques de mica et anneau de garde en talc, ont été comprimés entre des enclumes de type Bridgman et chauffés par un four extérieur comme le montre la figure 1.

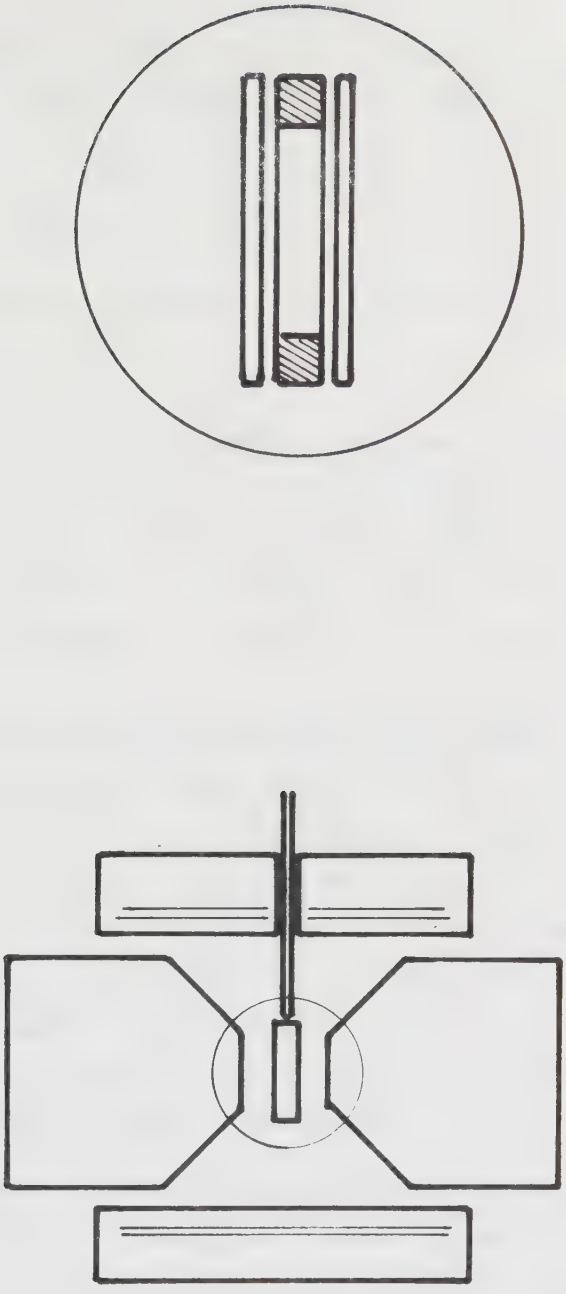


Fig 1

Les enclumes étaient en acier traité ou en carbure de tungstène et ont permis respectivement d'opérer dans les conditions suivantes :

20 T/cm^2 - 300°C

60 T/cm^2 - 500°C

Les presses provenaient des établissements Basset ou Ciblat et Foubert (x)

B - Pression gazeuse.

Nous avons réalisé plusieurs expériences en atmosphère comprimé successivement à 2000 ou 5000 bars au moyen d'appareils Basset. Les échantillons étaient placés dans des enceintes en acier réfractaire dont le diamètre intérieur était de six millimètres. Le chauffage jusqu'à 500°C était assuré de l'extérieur. La figure 2 est un schéma très simplifié de l'installation.

Remarque sur le broyage des produits mous

La réalisation de certains de nos mixtes nous obligeait à utiliser du calcium pulvérisé. Or, il n'est pas simple d'obtenir sous cette forme un métal mou qui possède une capacité de déformation élevée. Le module d'élasticité du calcium est compris entre 2000 et 2600 kg/mm^2. L'étude des courbes traction-déformation permet de le situer entre le plomb et l'aluminium avec une limite élastique de 1,03 kg/mm^2, une charge de rupture de 4,4 kg/mm^2 et un allongement de 53 %. Ces valeurs, relatives au calcium pur, peuvent subir des variations notables en fonction du taux des impuretés et des traitements du métal.

Les méthodes jusqu'ici employées pour pulvériser du calcium consistent soit à le râper (ce n'est guère commode quand on sait que le calcium craint l'air humide) soit à le dissoudre dans l'ammoniac liquide mais le métal obtenu après évaporation du solvant est pyrophorique (13).

Le calcium fourni par la Société "Minerais et Métaux" se présente sous forme de granulés de 3 millimètres de diamètre moyen. Nous l'avons broyé à la température de l'air liquide en assurant la réfrigération de l'appareil pendant toute la durée du broyage.

(x) Nous voulons ici remercier M. Le Professeur Wyart et son collaborateur Monsieur Maury pour leur aide et leur collaboration.

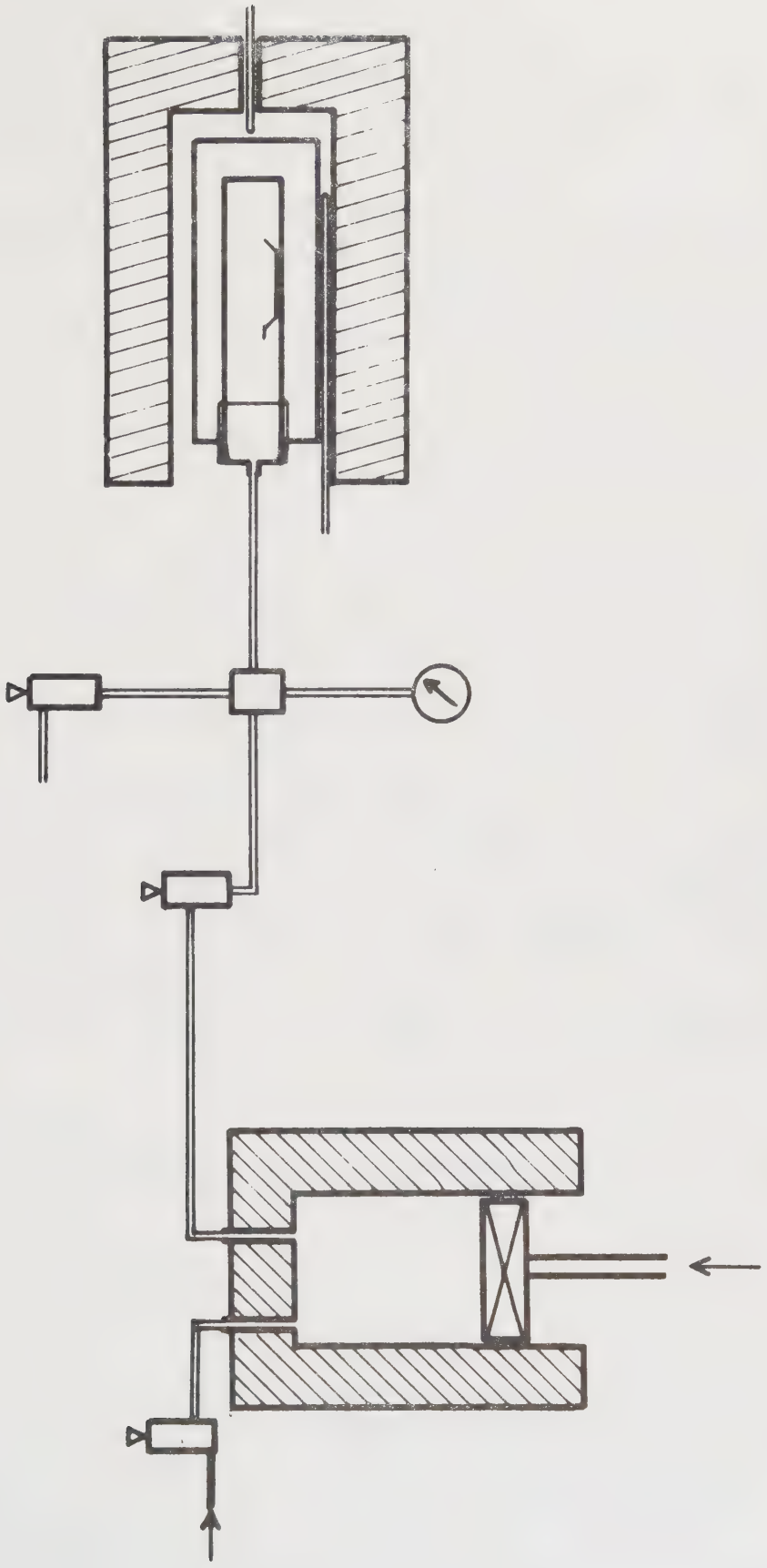


Fig 2

L'appareillage utilisé est schématisé dans la figure 3. Il est essentiellement composé d'un broyeur Dangoum au auquel on a adapté une circulation d'air liquide.

Le métal et les billes de fractionnement sont introduits en boite sèche dans le pot broyeur P que l'on ferme par l'intermédiaire d'un joint torique. La base du pot P est placée dans l'enceinte de réfrigération R fournie avec l'appareil et le tout monté dans l'étrier E. E maintient l'étanchéité et fixe l'ensemble.

Un réservoir en polyéthylène A est relié par deux tubes plastiques à R comme l'indique la figure et la tubulure T solidaire de l'étrier E par une pièce métallique N est reliée à une trompe à eau.

L'air liquide est versé dans le réservoir A. On amorce sa circulation à travers le tube 1, le réservoir R et le tube 2 en actionnant quelques instants la trompe à eau. Le système une fois amorcé, fonctionne en continu : il suffit d'assurer une certaine réserve d'air liquide en A. En refroidissant la matière plastique se durcit mais ne casse que si l'ensemble du circuit qu'emprunte l'air liquide n'est pas parfaitement fixé sur l'étrier.

Lorsque l'on juge que le métal est suffisamment refroidi (il faut compter 15 à 20 minutes) on effectue le broyage. On laisse l'ensemble reprendre la température ambiante en éliminant l'eau de condensation et il est facile de récupérer la poudre en boite sèche.

Voici les résultats que nous avons obtenus lors d'une manipulation typique :

Masse de calcium	: 1,040 g
Temps de réfrigération	: 20 minutes
Temps de broyage	: 10 "
Temps de réchauffement	: 30 "
quantité d'air liquide utilisé	: 1 litre
Dimensions de la bille de fractionnement	: 20 mm de diamètre
Granulométrie initiale	: granulés de 5 mm de diamètre
Granulométrie finale	: grains de 0,5 mm de diamètre.

Nous avons étendu la méthode et réalisé avec succès une suspension de

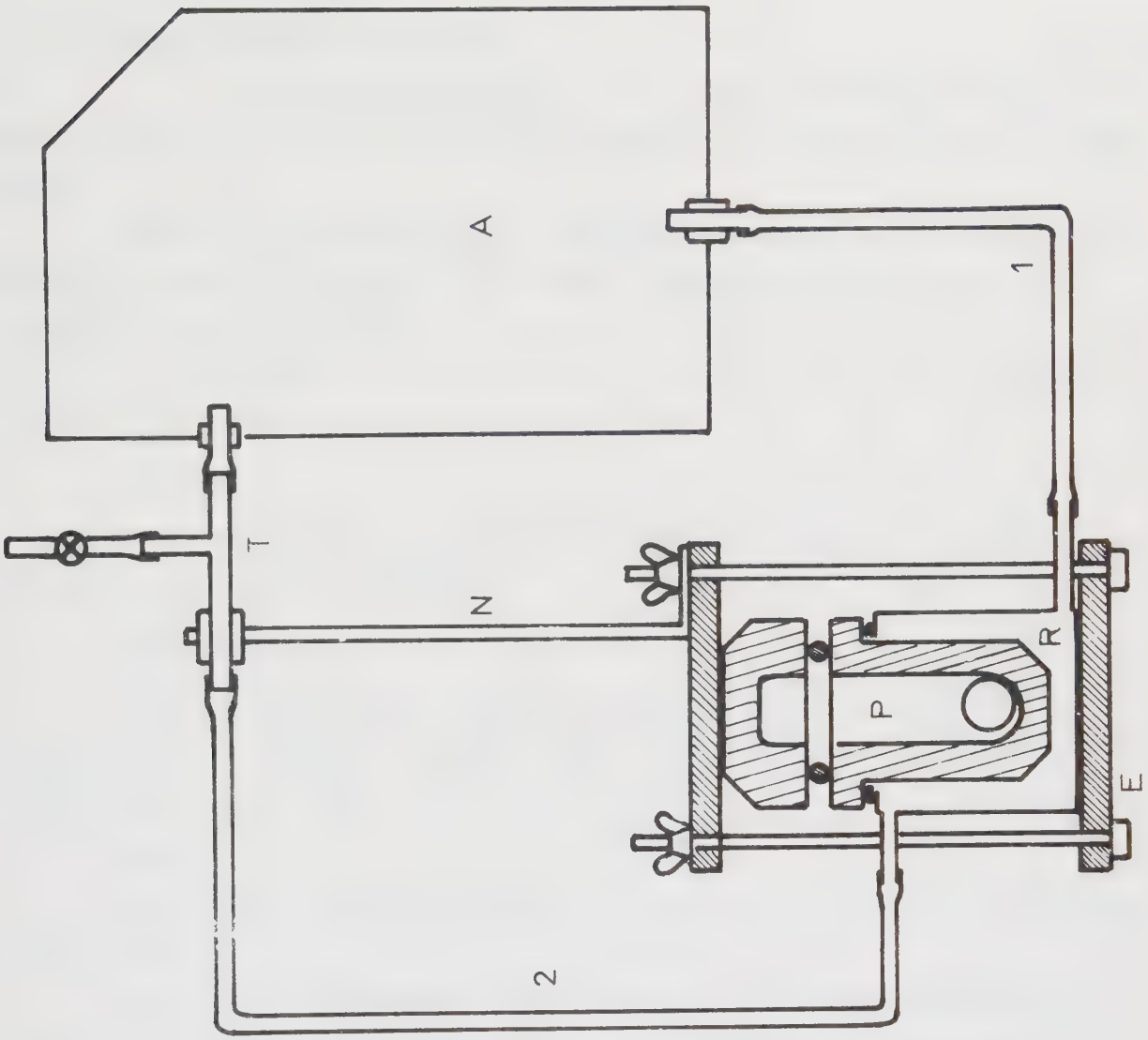


Fig 3

sodium dans le benzène anhydre à partir d'un petit lingot métallique.

II.- TECHNIQUES D'ANALYSE

1 - Dosage chimique des éléments

Magnésium et Calcium : nous avons effectué les dosages par complexométrie à l'aide d'une solution d'EDTA M/10 en présence de noir d'ériochrome.

Lorsque le magnésium et le calcium sont présents simultanément, on commence par titrer le calcium en présence d'acide calcone-carbonique selon la technique ordinaire. On détruit ensuite l'indicateur en ajoutant à la solution alcaline du perhydrol puis en la portant à l'ébullition. Le titrage du magnésium se fait alors comme nous l'avons indiqué.

Silicium :

Il a été dosé par colorimétrie du complexe silico-molybdique selon la méthode de Lacroix et Labalade (14) et par gravimétrie de SiO_2.

Germanium :

Il a été dosé selon la méthode dont Bevillard (15) a énoncé les principes dans son "Etude de quelques réactifs et complexes organométalliques du germanium" et que Guyader a mis au point (16).

Azote :

Il est dosé sous forme d'ammoniac déplacé par une solution de soude à l'ébullition.

Certains de nos produits, comme $MgSiN_2$, nécessitent cependant une attaque par la soude fondue. Nous opérons dans l'appareil schématisé par la figure 4. Une prise d'essai de la poudre à analyser est placée avec quelques pastilles de soude dans la capsule C posée dans le fond d'un tube de forte épaisseur. Les robinets R_1 et R_3 étant fermés, le robinet R_2 ouvert, on chauffe au bec Bunsen la capsule C. Quand tout le produit est bien attaqué par la soude

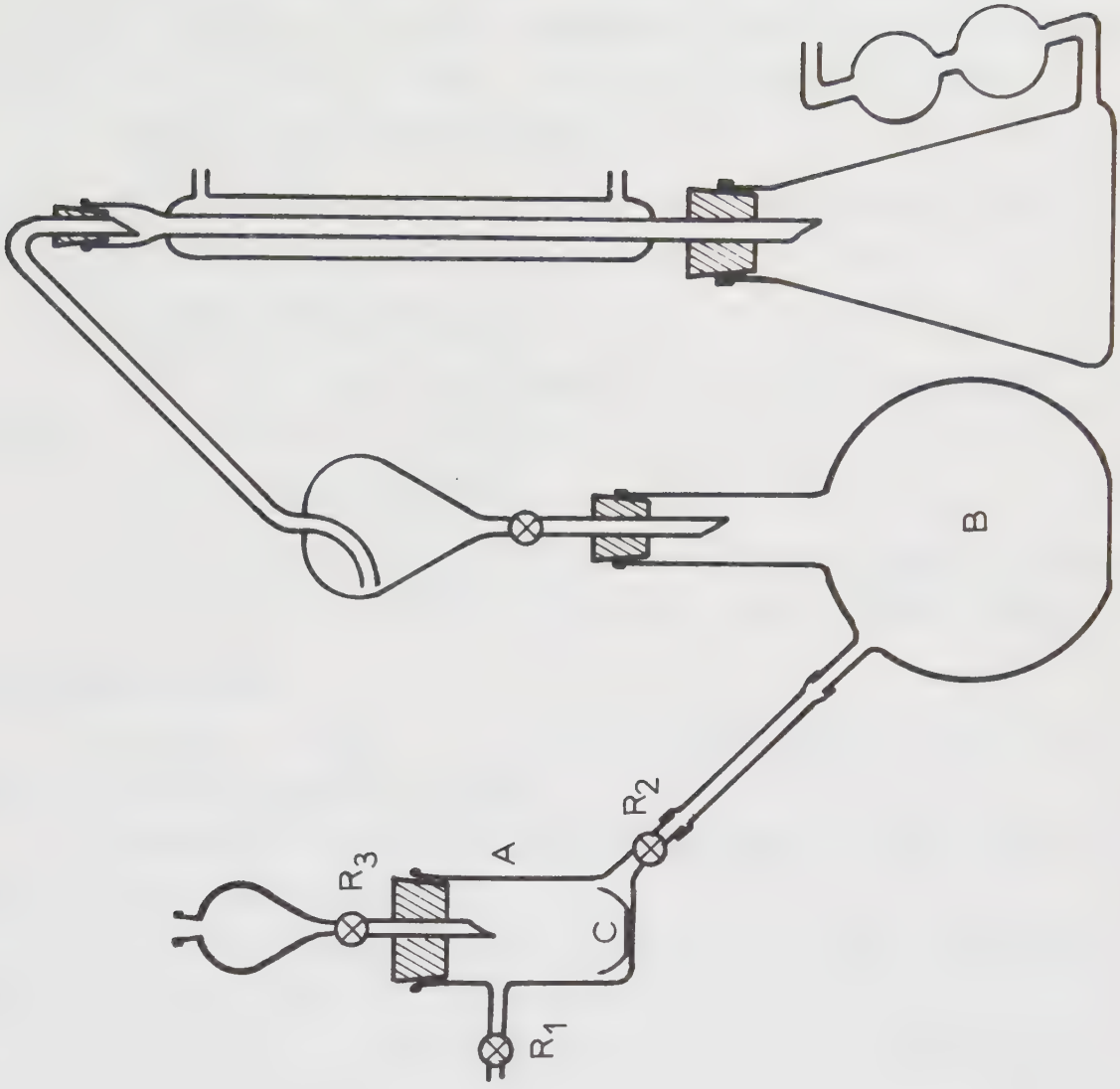


Fig 4

fondue, on laisse refroidir lentement ; puis, on introduit de l'eau chaude par R_3. Les dernières portions sont dissoutes en agitant le récipient A grâce au raccord souple, R_2 étant fermé. Après attaque de tout le solide et transfert en B des solutions, A et C sont soigneusement rincés. Après balayage d'argon R_2 est refermé. La fin du dosage s'effectue de manière classique.

2 - Analyse radiocristallographique

La caractérisation de nos produits a été réalisée au moyen du diagramme Debye-Scherrer en utilisant la radiation Kα du cuivre.

3 - Analyse thermogravimétrique

Nous avons utilisé deux appareils. La thermobalance Adamel type "Chevenard" et le thermoanalyseur Mettler.

4 - Analyse spectroscopique

Nous avons vérifié l'absence d'impuretés de certains de nos produits au moyen d'un spectrophotomètre d'émission de marque Jobin et Yvon.

III.- MATIERES PREMIERES

Nous donnons ci-après les caractéristiques essentielles de produits qui nous ont servi de matières premières :

a - Magnésium : nous avons utilisé le magnésium en poudre vendu par Th. Schuchardt. Il titre 99,8 % Mg.

b - Calcium : le métal employé est un produit granulé titrant 99,9 % Ca en provenance de la société Minerais et Métaux.

c - Silicium : Il s'agit d'un produit commercial pulvérulent assez impur contenant des siliciures et du fer. Il a été purifié par traitement aux acides selon la méthode de Tucker (17). Nous avons utilisé aussi le silicium Schuchardt Si 172 de pureté supérieure à 99,7 %.

d - Germanium : nous l'avons préparé nous-mêmes par réduction de GeO_2 par l'hydrogène.

e - Titane : la société Ugine nous a fourni de la poudre de titane qui titre 99,9 %.

f - Oxyde de germanium : nous avons employé un produit commercialisé par Touzart et Matignon et un autre vendu par Th. Schuchardt : tous les deux de grande pureté 99,9 %.

g - Ammoniac : le produit commercial, livré en cylindres, est desséché par passage à travers une série de quatre colonnes contenant des pastilles de potasse pour la première, du sodium en fils pour les deux suivantes et de la poudre de nitrure de magnésium pour la dernière.

h - Oxygène : l'oxygène commercial livré en cylindres est desséché par barbotage dans l'acide sulfurique concentré.

i - Azote : l'azote commercial (qualité R) est séché par passage sur fils de sodium.

j - Hydrogène : l'hydrogène commercial est désoxygéné au moyen d'un appareil "Déoxo" (Comptoir Lyon-Alemand)

k - Chlore : le chlore d'un cylindre commercial est purifié par passage dans deux colonnes garnies respectivement de tournure de fer et d'anhydride phosphorique.

IV.- COMPOSES DE DEPART, PREPARATIONS ET CARACTERISTIQUES

Dans ce paragraphe nous donnons les modes de préparations des composés qui nous ont servi dans la suite de notre travail et leurs caractéristiques structurales.

I. - Les nitrures binaires

A - Le nitrure de magnésium

Son étude fait l'objet du chapitre suivant.

B - Le nitrure de calcium

Le nitrure de calcium est synthétisé par union directe des deux éléments. Le calcium est placé dans une nacelle de fer. La réaction notable dès 750°C, est totale sous légère surpression d'azote sec après quel-

ques heures de chauffage à 900°C. On obtient la variété α cubique décrite par Laurent (18) : a = $11,47_3$ ± 0,001 Å ; groupe spatial Ia_3 ; densité d = 2,61 (19).

Après broyage, c'est une poudre brun-violet très hygroscopique.

Aux températures supérieures à 1100°C, nous avons obtenu la variété γ-Ca_3N_2 déjà signalée dans la littérature (20)(21)(22)(23)(24). Moissan ne la considérait pas comme une variété allotropique. Dans un travail commun avec Laurent, nous avons donné son diagramme de poudre (25) qui a été ensuite indexé dans le système orthorhombique (26).

Voici ce diagramme :

d Å	I/I₀	d Å	I/I₀
8,92	65	1,98	10
6,93	15	1,86	30
6,00	15	1,78	25
3,33	25	1,73	30
3,07	30	1,71	25
2,97	15	1,67	12
2,87	35	1,63	10
2,78	100	1,57	25
2,70	20	1,51	15
2,57	30	1,48	20
2,49	70	1,45	30
2,44	30	1,43	25
2,27	70	1,40	20
2,01	12		

C - le nitrure de silicium

Nous avons utilisé un nitrure de silicium vendu par la firme Schuchardt. C'est un mélange des deux formes α et β toutes les deux maintenant bien connues :

forme α : hexagonale ; groupe spatial P 31c

(27)

a = 7,765 Å , c = 5,622 Å

forme β : hexagonale ; groupe spatial P $6_3/m$

(28)

$$a = 7{,}607 \text{ Å} \quad , \quad c = 2{,}911 \text{ Å}$$

Sa couleur grise est due à la présence de silicium libre dont la teneur est comprise entre 0,5 et 2 %.

D - Le nitrure de germanium

Le nitrure de germanium est préparé par action de l'ammoniac sur l'oxyde commercial GeO_2 comme l'indique Brauer (29). GeO_2 est contenu dans une nacelle de Pythagoras :

$$3\ GeO_2 + 4\ NH_3 \rightarrow Ge_3N_4 + 6\ H_2O$$

La réaction a lieu en 24 heures à 750°C.

Pour être sûr que tout l'oxyde de germanium se transforme en nitrure, l'opération est recommencée après broyage du produit obtenu dans un premier stade. La poudre finale est jaune-beige non hygroscopique.

Il est important de ne pas dépasser 750°C car, au-delà de cette température, le nitrure de germanium se dissocie partiellement en donnant naissance à du germanium élémentaire qui teinte Ge_3N_4 en violet.

L'analyse radiocristallographique met en évidence les deux formes α et β. Les structures de ces deux variétés allotropiques de Ge_3N_4 n'ont pas encore été déterminées avec précision ; Ruddlesden et Popper (30)ont envisagé une structure hexagonale avec les paramètres suivants :

forme α : a = 8,202 Å ; c = 5,941 Å

forme β : a = 8,038 Å ; c = 3,074 Å

L'une et l'autre seraient isotypes des variétés correspondantes de Si_3N_4, la forme β étant elle-même isotype de la phénacite Be_2SiO_4 (31).

Au cours d'une de nos manipulations, nous avons été amenés à refroidir sous courant d'ammoniac sec, du germanium élémentaire issu de la décomposition d'un produit germanié. Ce refroidissement de 1050°C à 20°C s'est effectué en 12 heures. Le solide obtenu était constitué par la forme α de Ge_3N_4 à l'exclusion de toute trace de la forme β.

Ce nitrure de germanium se présentait malheureusement sous une forme fibreuse inutilisable pour une étude radiocristallographique. Un recuit à 700°C

pendant 48 heures sous courant d'ammoniac n'a pas permis d'obtenir de monocristaux.

E - Le nitrure de titane

La nitruration du titane se fait en plusieurs stades. Dans un premier temps, on dégaze jusqu'à 1000°C et sous vide primaire dynamique de la poudre de titane contenue dans une nacelle de Pythagoras. Dans un deuxième temps, on introduit à 1000°C l'azote R sec et l'on élève la température jusqu'à 1250°C où on la maintient pendant plusieurs heures.

Lorsque l'absorption d'azote, suivie au moyen d'un manomètre à mercure, a cessé, on laisse refroidir. On récupère un produit fritté dont la réaction a été superficielle. On doit donc effectuer un broyage et recommencer l'opération autant de fois que nécessaire pour obtenir une nitruration totale. Quatre cycles d'opération sont suffisants.

Le nitrure de titane obtenu finalement est stoechiométrique. C'est une poudre de couleur bronze. TiN cristallise dans le système cubique (32) : $a = 4,24$ Å.

II.- Le siliciure et le germaniure de magnésium

Il n'existe qu'un siliciure et qu'un germaniure de magnésium : Mg_2Si et Mg_2Ge. Ils ont été préparés par synthèse directe en chauffant à 700°C pendant une demi-journée, sous hydrogène purifié et sec, des mélanges contenant un léger excès de magnésium par rapport à la quantité théorique. La réaction était effectuée dans une nacelle de Pythagoras.

Ces deux produits ont parfois été obtenus souillés d'un peu de silicium ou de germanium libres. Ces deux impuretés n'intervenaient aucunement dans les réactions ultérieures auxquelles nous avons soumis ces produits.

CHAPITRE II

LE NITRURE DE MAGNESIUM

Le nitrure de magnésium est connu depuis les premiers travaux qui ont mis en présence à haute température, le métal et une atmosphère contenant de l'azote (33)(34)(35)(36)(37)(38)(39). Hägg (3) puis von Stackelberg et Paulus (1) ont ébauché une étude structurale. Ces derniers auteurs indiquent une isotypie avec Mg_3P_2 sans préciser les paramètres atomiques. Par ailleurs, Mitchell en 1949 (4) a signalé l'existence de trois variétés allotropiques déduite de mesures de chaleurs spécifiques et de chaleurs de dissolution de ce composé dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Il situait les transitions entre ces variétés à 550°C et 788°C.

Cependant, en accord avec les auteurs qui ont étudié la nitruration du magnésium (40) (41), nous n'avons jamais obtenu d'autre forme que la variété cubique dont von Stackelberg et Paulus ont indexé le diagramme de poudre.

1 - Préparation de Mg_3N_2

Le nitrure de magnésium est préparé par combinaison directe des deux éléments. Le magnésium est placé dans une nacelle de Pythagoras. On chauffe sous le vide d'une pompe à palettes jusqu'à 500°C, température à laquelle on emplit le tube laboratoire d'azote desséché. L'absorption du gaz est suivie grâce à un manomètre à mercure. La réaction, notable dès 700°C, est totale à 750°C après un chauffage de quelques heures et addition répétée d'azote de façon à maintenir une certaine surpression à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle.

Ce processus ne fournit pas de monocristaux. Après broyage de la masse frittée, on obtient une poudre jaune très hygroscopique que l'on ne peut manipuler qu'en boite à gants sous atmosphère sèche.

La méthode de choix pour obtenir des monocristaux consiste à chauffer un échantillon de cette poudre dans un long tube d'acier inoxydable empli d'a-

zote et scellé. On maintient à 1000°C l'extrémité où se trouve Mg_3N_2 pulvélent et l'autre à la sortie du four. On obtient après 24 heures de chauffe de très beaux cristaux jaunes aciculaires et dont les dimensions moyennes sont : 20 µ d'épaisseur et 0,2 mm de longueur.

La photographie 1 montre quelques uns de ces cristaux. Quelle que soit la température de préparation, nous n'avons jamais observé les autres variétés signalées par Mitchell (4).

Nous avons d'autre part vérifié par des recuits, dont voici deux exemples:

490°C	50 h
900°C	48 h

que le diagramme de poudre ne subissait aucune évolution.

Cette étude a été complétée par l'analyse diffractométrique en fonction de la température d'un nitrure pulvérulent courant. Nous avons employé une chambre Rigaku-Denki. Les diagrammes Debye-Scherrer ont été obtenus avec des poses de 2 heures après que la température ait été stabilisée à la valeur choisie pendant une demi-journée. Mg_3N_2 était contenu dans un tube capillaire en "Vycor". Nous avons travaillé de 100 en 100°C entre 100°C et 1200°C. Dans tout cet intervalle de température, Mg_3N_2 ne subit aucune transformation, bien que l'on puisse observer vers 225°C un changement réversible de coloration du jaune au vert. La photographie 2 montre que le diagramme Debye-Scherrer ne subit aucune évolution; à 1200°C, on observe les raies de l'oxyde par suite de la destruction de l'échantillon.

Nous avons tenté de préparer Mg_3N_2 à plus basse température. A 200-300°C, du magnésium chauffé sous azote à la pression atmosphérique prend un aspect noirâtre sans que l'on puisse détecter en 24 heures une nitruration notable. Même à 500°C, la quantité de produit noir formée est trop faible pour qu'il soit récupérable et nous n'avons pas pu en obtenir le diagramme Debye-Scherrer. Laffitte et ses collaborateurs (40) fixent à 300°C le seuil de nitruration du magnésium, mais ils émettent l'hypothèse d'une solubilité du nitrure dans le métal.

Par ailleurs, la combinaison directe de magnésium et d'azote aux températures supérieures à 790°C nous a toujours fourni une poudre ayant le même diagramme que le produit obtenu aux températures plus basses.

Photo 1

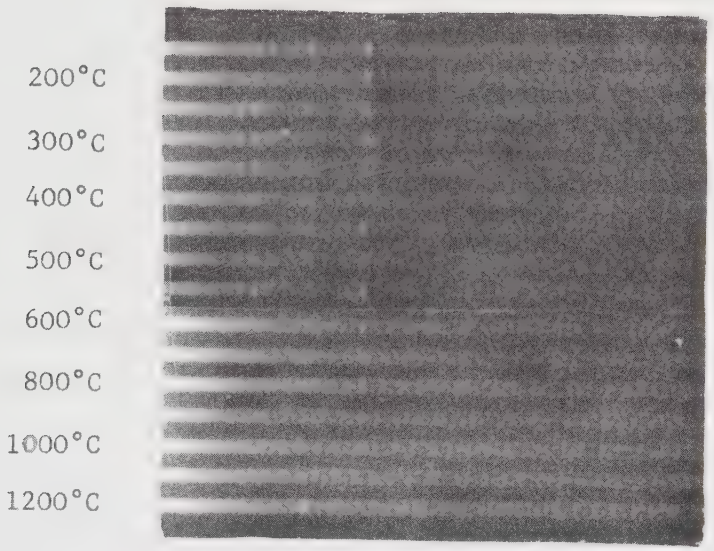


Photo 2

Enfin nous avons essayé, sans succès, de préparer Mg_3N_2 par action de l'azote comprimé sur le métal pulvérulent. Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

550°	2000 bars	76 heures
500°	5000 bars	113 heures

Nous avons observé qu'ici la poudre métallique prenait aussi un aspect noirâtre sans que l'on puisse apprécier une quelconque nitruration.

2 - Etude Structurale

Paramètre

Von Stackelberg et Paulus (1) ont admis l'isotypie entre Mg_3N_2 et Mg_3P_2, mais la petitesse des cristaux qu'ils obtinrent ne leur permit pas d'entreprendre l'étude structurale complète de Mg_3N_2. Ils indexèrent le diagramme de poudre en admettant une maille cubique et un paramètre de 9,95 Å.

Nous avons déterminé le paramètre de la maille à partir de clichés Debye-Scherrer selon la méthode d'extrapolation de Bradley et Jay (42) appliquée aux raies dues à la seule diffraction de la radiation $K\alpha_1$ du cuivre (λ = 1,54051 Å). On obtient selon ce qui est exposé en annexe et suivant la figure 5 la valeur :

$$a = 9,964 \pm 0,001 \text{ Å}$$

Cette valeur du paramètre s'écarte peu de celle qui a été indiquée par Hägg (a = 9,93 Å) (3) et von Stackelberg et Paulus (a = 9,95 Å) (1).

Le cristal étant réglé selon son axe d'allongement, les clichés de cristal tournant et de Weissenberg révèlent une maille rhomboédrique avec :

$$l = 8,62_4 \text{ Å et}$$
$$\alpha = 109°28'$$

Celle-ci correspond à la maille cubique orientée selon son axe A3. Nous avons en effet :

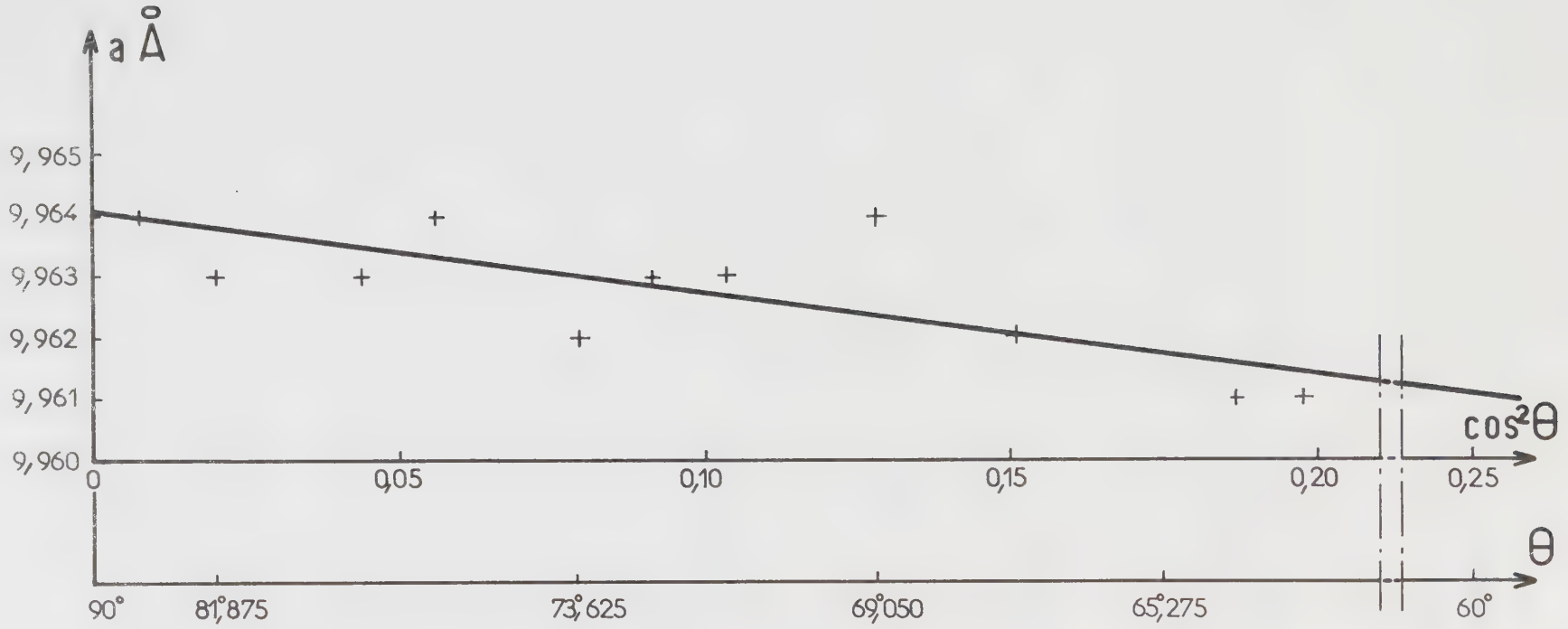
$$l_{rh} = a_{cub} \frac{\sqrt{3}}{2}$$

L'expérience montre que les indices de plans non éteints sont tels que l'on a : h k l $\quad h + k + l = 2n$

0 k l $\quad k(1) \quad = 2n$

Le groupe spatial est donc Ia_3 (T_h^7) (n°206) (43).

Fig 5


a Å
9,965
9,964
9,963
9,962
9,961
9,960
0
0,05
0,10
0,15
0,20
0,25
cos²θ
θ
90°
81°875
73°625
69°050
65°275
60°

La densité a été mesurée par Rieber (44) d = 2,712. Elle implique 16 unités formulaires par maille ce qui nous permet de trouver une valeur calculée de la densité de 2,711 en bon accord avec la valeur trouvée expérimentalement.

Mesure des intensités

L'intensité des raies du diagramme de poudre a été déduite des enregistrements effectués sur un goniomètre à compteur proportionnel, l'échantillon étant protégé par une plaque de béryllium de 0,2 millimètre d'épaisseur (45).

Le tableau 1 donne les valeurs observées et calculées des distances interréticulaires et les intensités relatives.

Pour les différentes strates des clichés de Weissenberg, nous avons utilisé la technique des films multiples. L'intensité des taches de diffraction a été mesurée avec un densitomètre Nonius et leur valeur corrigée par les facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous avons cependant effectué une correction particulière d'absorption due au montage de l'échantillon. La protection de Mg_3N_2 contre l'humidité atmosphérique était réalisée par l'emploi d'un tube capillaire en verre de Lindemann à l'intérieur duquel le monocristal était coincé à l'aide d'une petite tige de verre. Une partie du rayonnement diffracté traverse donc cette tige et il en résulte pour les taches correspondant aux faisceaux concernés, une variation de leur intensité sur les clichés. Pour tenir compte des effets de cette absorption, variable avec la position du cristal, nous avons tracé des courbes permettant de déterminer les termes correctifs moyens applicables aux différentes strates. En effet, étant donné la symétrie des plans équivalents qui, pour ce type de cristal, se retrouvent tous les 60° sur la strate équatoriale, tous les 120° sur les strates plus élevées et le fait qu'on voit la maille cubique comme un rhomboèdre, on observe sur chaque cliché, un certain nombre de taches théoriquement équivalentes mais différentes pratiquement par suite de l'absorption.

Nous avons donc considéré sur les clichés de Weissenberg, des ensembles superposables de taches correspondant à une rotation de l'échantillon de $\phi = 20°$. On peut trouver sur un même cliché une série de quatre de ces ensembles pour la strate équatoriale, de deux seulement pour les autres.

Par translation de ces surfaces correspondant à $\phi = 20°$, on peut dé-

Tableau I

h k l	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	I/I_o
2 I I	4,06	4,068	I4,5
2 2 2	2,87	2,876	33,2
3 2 I	2,66	2,663	50,5
4 0 0	2,48	2,491	39,0
3 3 2	2,12	2,I24	51,2
4 3 I	1,95	I,954	7,4
5 2 I	I,8I	I,8I9	8,9
4 4 0	I,76	I,76I	I00,0
6 I I 5 3 2	I,6I	I,6I6	5,I
5 4 I	I,533	I,537	4,8
6 2 2	I,498	I,502	5,7
6 3 I	I,467	I,469	3,6
4 4 4	I,436	I,438	8,7
5 4 3	I,408	I,409	6,7
7 2 I 6 3 3 5 5 2	I,354	I,355	32,0
7 3 2 6 5 I	I,264	I,265	20,3
8 0 0	I,244	I,245	8,5
8 I I 7 4 I 5 5 4	I,226	I,226	3,I
6 6 2	I,I42	I,I42	2,0
7 5 2	I,I28	I,I28	4,3
8 4 0	I,II7	I,II4	4,6
9 2 I 7 6 I 6 5 5	I,077	I,074	7,7

(Tableau I - suite)

h k l	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	I/I_e
6 6 4	I,063	I,062	0,9
8 5 I 7 5 4	I,052	I,050	3,0
9 3 2 7 6 3	I,026	I,027	II,3
8 4 4	I,0I6	I,0I6	I2,4
9 4 I 8 5 3	I,005	I,006	4,4
I0 0 0 8 6 0	0,995	0,996	0,4
I0 I I 7 7 2	0,985	0,986	4,8
I0 2 0 8 6 2	0,976	0,977	I,2
9 4 3	0,966	0,968	I,I
I0 3 I 9 5 2 7 6 5	0,949	0,950	8,6
8 7 I 8 5 5 7 7 4	0,932	0,933	I,8
I0 4 0 8 6 4	0,925	0,925	0,9
I0 3 3 9 6 I	0,917	0,917	3,7
I0 4 2	0,909	0,9I0	0,6
9 5 4 3 7 3	0,902	0,902	0,7
II 2 I I0 5 I 9 6 3	0,8874	0,8876	I2,8
8 8 0	0,8804	0,8807	I,8
II 3 2 I0 5 3 9 7 2 7 7 6	0,8605	0,8607	I4,3

(Tableau I - suite)

h k l	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	I/I_o
10 6 0 8 6 6	0,8542	0,8544	0,7
11 4 1 8 7 5	0,8479	0,8481	0,3
9 6 5	0,8360	0,8361	2,5
12 1 1 11 4 3 9 8 1 9 7 4	0,8247	0,8246	7,6
11 5 2 10 7 1 10 5 5	0,8135	0,8135	10,0
12 2 2 10 6 4	0,8081	0,8083	5,5
12 3 1 9 8 3	0,8028	0,8029	6,2
11 6 1 10 7 3	0,7927	0,7927	11,0
12 4 0	0,7877	0,7877	6,1
12 4 2 10 8 0 8 8 6	0,7780	0,7780	3,0
11 6 3 9 9 2 9 7 6	0,7734	0,7733	11,4

terminer, de proche en proche, d'autres séries formées d'ensembles équivalents qui se recoupent plus ou moins les uns avec les autres. Nous avons choisi une translation correspondant à $\phi = 10°$. Un ensemble donné couvre donc la moitié de celui dont il est issu. Nous avons obtenu avec nos clichés six séries par exemple en strate équatoriale.

Nous avons ensuite calculé, pour chaque série, la valeur moyenne de l'énergie reçue par un ensemble, moyenne arithmétique des énergies reçues par chacun d'entre eux. Par comparaison de ces moyennes, nous avons déterminé le facteur qui permet de corriger les valeurs de l'énergie reçue en moyenne par chacun des ensembles d'une série. Nous avons alors porté sur un diagramme la valeur moyenne corrigée de l'énergie d'un ensemble donné en fonction de l'angle ϕ correspondant au milieu de cet ensemble. Cette courbe donne le facteur par lequel il faut multiplier l'énergie mesurée pour une tache donnée en fonction de l'angle ϕ qui lui correspond. Ce sont ces énergies corrigées qui ont été utilisées dans la suite des calculs.

Comme la direction d'allongement du cristal coïncide avec l'axe ternaire A3 de la maille cubique, il en résulte aussi que des plans de mêmes indices cubiques sont observés sur les enregistrements, en équiinclinaison selon un système d'axes rhomboédriques, de strates différentes ; la mise à l'échelle des différents clichés s'en déduit donc automatiquement.

Analyse structurale

Par analogie avec la structure proposée par von Stackelberg et Paulus (1) pour Mg_3P_2, nous plaçons les atomes d'azote et de magnésium comme il est indiqué dans le tableau suivant :

			Coordonnées		
Atome	Position	Nombre	X	Y	Z
N	b	8	0,250	0,250	0,250
N	d	24	u	0	0,250
Mg	e	48	x	y	z

Un calcul effectué à partir des valeurs :

$$u = 0$$
$$x = z = 3/8$$
$$y = 1/8$$

donne un facteur d'écart :

$$R = \frac{\Sigma \{ | F_{obs} | - | F_{cal} | \}}{\Sigma | F_{obs} |} = 0,56$$

Les atomes de magnésium sont au centre de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'azote ; l'un deux (8b) occupe une position particulière et fixe. La variation de la coordonnée u concernant les autres atomes d'azote (24 d)entraine une variation concomitante des coordonnées de l'atome de magnésium afin de conserver égales les différentes distances Mg - N du tétraèdre devenu distordu. L'affinement a été mené sur un ordinateur IBM 1620 à partir de 90 facteurs de structure de plans observés indépendants.

Le facteur d'écart R a été calculé pour toutes les valeurs de u comprises entre - 0,030 et - 0,040 avec un pas de 0,001 entre - 0,035 et - 0,040.

Sa valeur minimale est R = 0,074 comme en témoigne la figure 6.

Il lui correspond les coordonnées réduites des atomes d'azote et de magnésium indiquées dans le tableau suivant :

			Coordonnées		
Atome	Position	Nombre	X	Y	Z
N	b	8	0,250	0,250	0,250
N	d	24	- 0,037	0	0,250
Mg	e	48	0,387	0,152	0,382

Le tableau II rassemble pour tous les plans compatibles avec le groupe spatial Ia3 les valeurs calculées des facteurs de structure et les valeurs observées.

Description de la structure

Le nitrure de magnésium ainsi défini est du type antibixbyite : $(Fe, Mn)_2 O_3$ (46). Les atomes d'azote forment un réseau cubique à faces centrées dont les atomes de magnésium occupent seulement les 3/4 des sites tétraédriques par suite du déficit d'atomes métalliques imposé par la stoechiométrie. Les atomes d'azote sont hexacoordonnés et la répartition des positions des atomes métalliques sur six des sommets d'un cube permet la coexistence de deux configurations correspondant respectivement à la disposition des

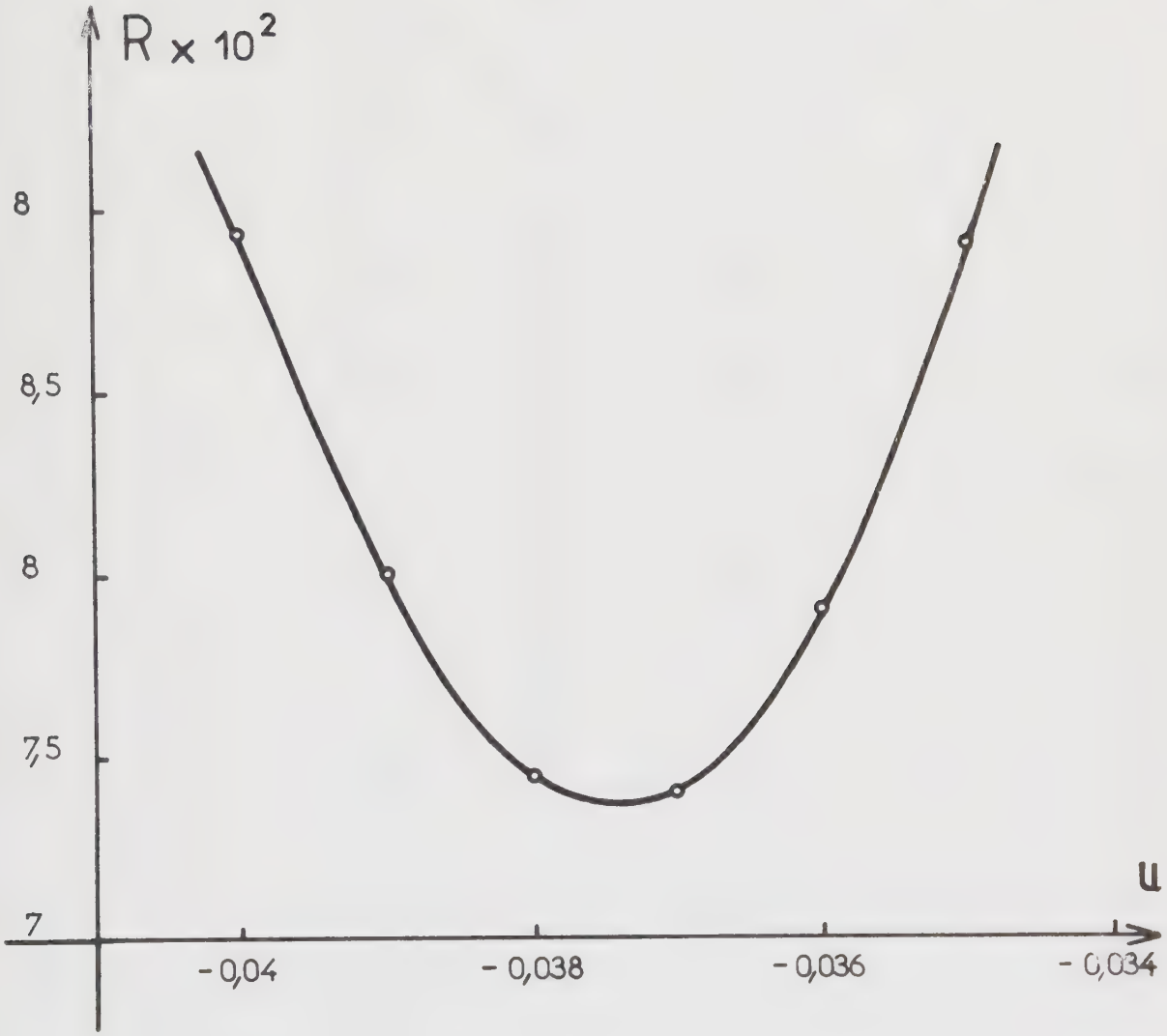


Fig 6

Tableau II

h k l	$F_{calc.}$	$F_{obs.}$
2 0 0	-17,9	-20,2
2 I I	54,0	5I,8
2 2 2	-I46,6	-I45,3
3 2 I	99,5	94,9
2 3 I	-63,8	-7I,I
4 0 0	-240,0	-246,6
4 I I	-I2,0	-I6,5
2 4 0	24,6	26,5
3 3 2	-I53,9	-I46,7
4 2 2	20,5	27,2
4 3 I	38,2	29,9
3 4 I	-58,5	-56,7
5 2 I	33,9	33,9
2 5 I	43,2	53,3
4 4 0	365,2	36I,7
6 I I	22,I	24,2
5 3 2	-52,6	-47,I
3 5 2	3I,9	39,2
2 6 0	35,6	42,5
5 4 I	4I,3	32,4
4 5 I	69,8	66,2
6 2 2	-58,9	-68,5
6 3 I	58,5	55,6
3 6 I	-75,8	-79,8
4 4 4	-I62,6	-I62,0
4 5 3	34,5	40,9
6 4 0	-29,I	-27,9

Tableau II - suite

h k l	$F_{calc.}$	$F_{obs.}$
4 6 0	-37,9	-27,9
7 2 I	-I48,5	-I46,3
2 7 I	74,I	82,5
6 3 3	59,0	6I,6
5 5 2	-5I,9	-6I,6
4 6 2	-23,3	-27,9
7 3 2	82,4	93,8
3 7 2	I33,8	I4I,0
6 5 I	-24,0	-3I,2
8 0 0	2I6,5	2I6,I
8 I I	55,7	55,8
5 5 4	-I9,5	-I9,7
6 6 0	-39,9	-43,4
6 6 2	-42,7	-46,7
7 5 2	-24,6	-35,0
5 7 2	77,0	87,8
4 8 0	-98,4	-I02,3
8 3 3	-2I,6	-I9,7
8 4 2	25,8	I9,7
2 9 I	-43,I	-46,7
7 6 I	67,8	68,5
6 7 I	-24,2	-28,6
6 5 5	67,2	64,4
6 6 4	4I,2	39,6
8 5 I	-45,7	-5I,6
5 7 4	-43,6	-4I,8
7 6 3	-99,7	-89,3
6 7 3	-67,2	-66,9
8 4 4	I27,I	I2I,2
4 9 I	-33,8	-42,I

Tableau II - suite

h k l	$F_{calc.}$	$F_{obs.}$
8 5 3	-66,9	-64,8
5 8 3	20,3	19,7
6 8 0	36,I	37,2
7 7 2	-90,0	-80,9
8 6 2	I9,2	I9,7
6 8 2	36,6	3I,8
4 9 3	-54,0	-52,6
9 5 2	65,6	68,8
5 9 2	43,9	43,4
7 6 5	-56,I	-48,5
6 7 5	29,6	30,6
7 8 I	-23,3	-26,8
8 5 5	50,6	43,4
4 IO 0	-29,5	-27,9
8 6 4	-36,4	-24,2
6 8 4	-27,0	-24,2
9 6 I	29,8	36,I
6 9 I	60,3	54,2
9 5 4	37,6	36,9
5 9 4	I8,8	24,2
IO 5 I	49,I	50,3
5 IO I	34,7	30,2
8 8 0	76,4	74,0
3 II 2	-I03,8	-93,6
9 7 2	-37,7	-3I,2
7 7 6	43,6	44,I
6 IO 0	4I,0	34,2
7 8 5	25,3	24,2
9 6 5	-2I,I	-27,5

Tableau II - suite

h k l	$F_{calc.}$	$F_{obs.}$
6 9 5	-42,3	-4I,8
8 8 4	-36,0	-34,2
8 9 I	63,9	67,3
9 7 4	24,I	28,9

deux lacunes sur la diagonale d'une face ou sur la diagonale du cube, comme le montre la figure 7.

L'existence de sites tétraédriques inoccupés implique une certaine distorsion du réseau qui se traduit par les valeurs de coordonnées réduites des atomes différentes de celles qui correspondent à la structure idéale c'est à dire à $u = 0$.

Cette déformation est engendrée par des forces de deux types : d'une part des forces de nature électrostatique, d'autre part une force de pression. Les premières déterminent le déplacement u des atomes d'azote par interaction entre ceux-ci et les sites tétraédriques vacants ; elles s'exercent aussi entre les atomes de magnésium et les lacunes métalliques les plus proches provoquant une variation des paramètres x et y des atomes de magnésium. Les secondes dues au déplacement des atomes d'azote modifient selon x y et z la position des atomes métalliques de façon à conserver égales les quatre distances Mg - N.

Considérons l'atome d'azote de coordonnées $u\ 0\ \frac{1}{4}$ et prenons pour simplifier $u = 0$ pour raisonner sur le modèle idéal. Les deux plus proches lacunes de magnésium se trouvent donc en $\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{1}{8}$ et $\frac{1}{8} - \frac{1}{8}\ \frac{3}{8}$. En raisonnant par rapport au plan $00\ \frac{1}{4}$, l'atome d'azote est à l'origine (0) et les deux lacunes ont pour coordonnées:

$$\frac{1}{8}\ \frac{1}{8} - \frac{1}{8} \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{8} - \frac{1}{8}\ \frac{1}{8}$$

Les droites qui joignent ces deux points à l'origine représentent les directions selon lesquelles s'exercent sur l'atome d'azote les deux forces de répulsion qui se composent, le vecteur résultant a son origine en 0 et ses composantes sur les axes des y et des z sont nulles. La force de répulsion s'exerce selon les x dans le sens négatif c'est à dire dans la direction $-h00$ ce que vérifie l'étude structurale précédente.

De la même manière, si nous considérons l'atome de magnésium en position idéale $\frac{3}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{3}{8}$, les deux plus proches lacunes sont en $\frac{5}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{3}{8}$ et $\frac{3}{8}\ \frac{3}{8}\ \frac{3}{8}$.

En raisonnant par rapport au plan $z = \frac{3}{8}$ l'atome de magnésium considéré étant pris pour origine, ces deux lacunes ont respectivement pour coordonnées $\frac{1}{4}\ 0\ 0$ et $0\ \frac{1}{4}\ 0$. Les forces exercées par ces lacunes sur l'atome de magnésium se composent en une force, d'attraction cette fois, qui s'exerce dans la direction h k 0. Il en résulte un accroissement des coordonnées x et y de l'atome de magné-

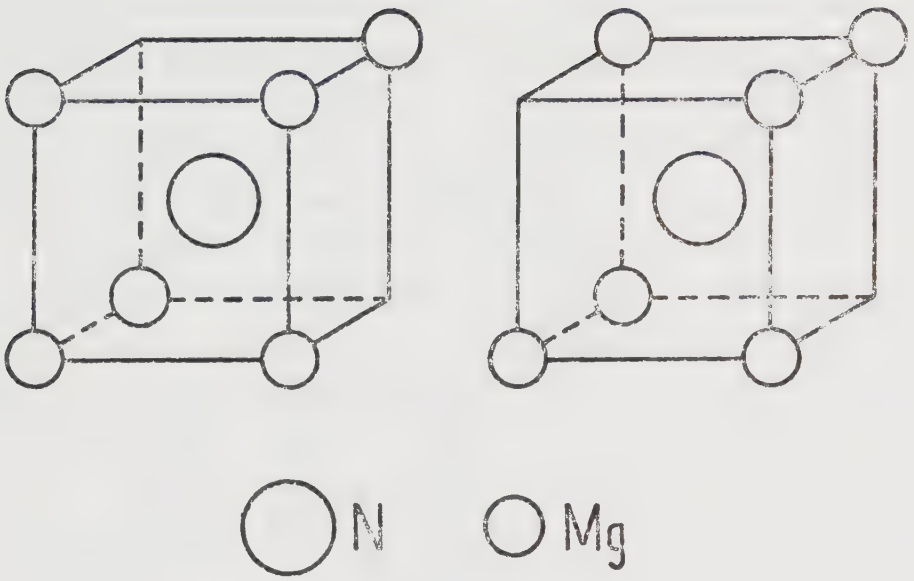


Fig 7

sium tandis que z reste constant.

L'action des lacunes plus éloignées intervient aussi pour modifier cette force d'attraction mais seulement en intensité et non en direction comme von Stackelberg et Paulus (1) l'ont montré à propos de leur étude sur Mg_3P_2.

La présence de sites tétraédriques vacants entraine non seulement un déplacement des atomes d'azote mais aussi l'existence de forces de pression dues à ce déplacement. Elles tendent à réduire le volume des tétraèdres lacunaires et entrainent également un accroissement des coordonnées x, y et z, car les quatre distances Mg - N doivent rester égales.

L'étude radiocristallographique confirme ces raisonnements et permet de déterminer les écarts de x, y et z par rapport à leurs positions idéales :

pour x : 0,387 - 0,375 = 0,012

y : 0,152 - 0,125 = 0,027

z : 0,382 - 0,375 = 0,007

valeurs qui correspondent au minimum de R .

La figure 8 est une vue perspective du quart de la maille élémentaire de Mg_3N_2. On a représenté les différents atomes à leur emplacement réel et figuré par un point, la position idéale de chacun d'eux pour u = 0 et par un triangle les sites lacunaires.

La figure 9 est une projection du quart de la maille de Mg_3N_2 sur le plan 001.

Les différentes distances interatomiques sont consignées dans le tableau III. Les valeurs des colonnes A et B sont relatives aux tétraèdres Mg - 4N et à ceux dont le site cationique est vacant.

Dans un tétraèdre dont le centre est vacant, les distances N-N sont identiques trois à trois et égales à $3,81_0$ Å , $3,79_2$ Å

Dans un tétraèdre Mg-4N les distances N-N prennent quatre valeurs :

$3,81_0$ Å , $3,79_2$ Å

$3,29_3$ Å et $3,27_2$ Å

Les distances Mg-N y sont par contre toutes égales à $2,13_7$ Å.

Les atomes de magnésium forment un réseau cubique simple déficitaire et distordu, chacun d'entre eux possède seulement quatre proches voisins

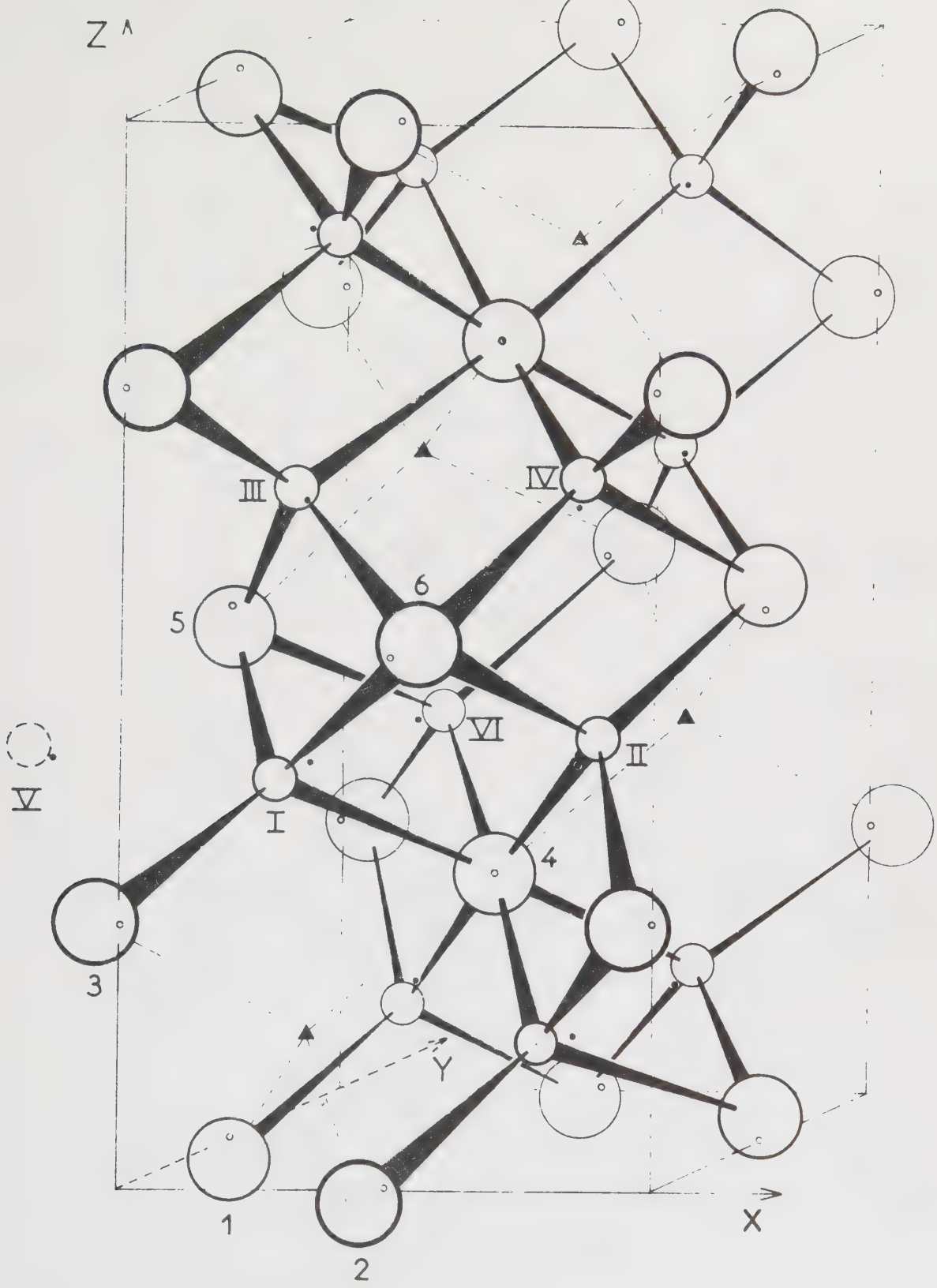


Fig 8

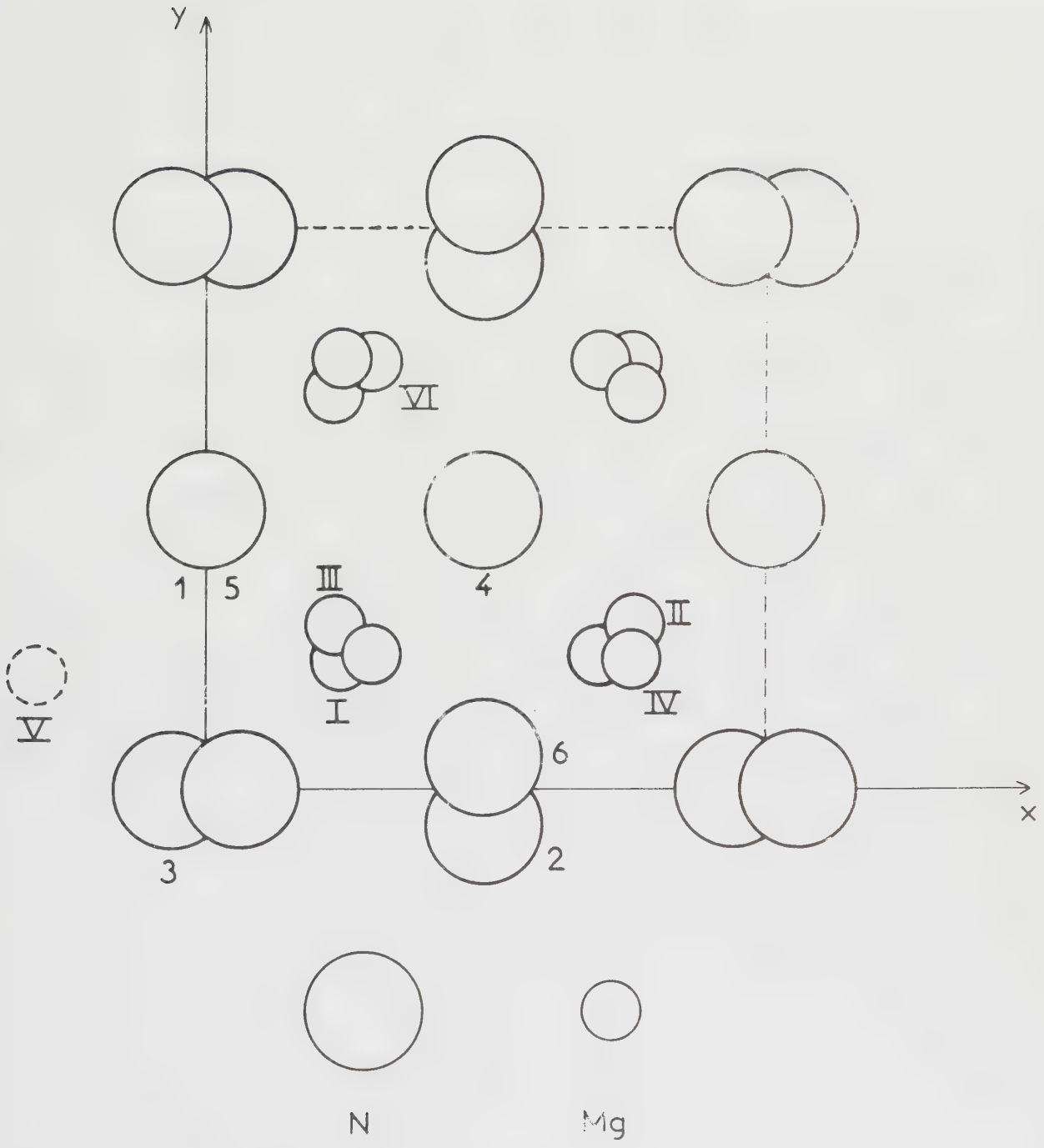


Fig 9

au lieu de six. Les distances qui les séparent sont égales à : 2,710 Å et 2,730 Å. Il en résulte que les faces des cubes ainsi définies sont en réalité des quadrilatères gauches.

La valeur de la distance Mg-N trouvée dans Mg_3N_2 ($2,13_7$) est voisine de celle observée par Juza dans LiMgN (47) soit $2,15_2$. Nous aurons en outre l'occasion de comparer cette distance Mg-N à celles que nous observerons dans les tétraèdres Mg-4N de $MgSiN_2$ et $MgGeN_2$. Ces dernières plus courtes ($1,97_7$ Å et $1,98_6$ Å) correspondent probablement à un caractère covalent plus marqué de la liaison.

Le faciès de nos cristaux allongés selon l'axe A3 de la maille s'explique donc : les aiguilles sont en fait des prismes hexagonaux terminés par une pyramide à trois côtés. Il peut s'expliquer par l'importance, dans leur édification, du rôle des atomes d'azote. Ceux-ci forment un réseau cubique à faces centrées dans lequel ils imposent une coordinence 4 aux atomes de magnésium qui prennent ici la position des atomes d'oxygène dans la bixbyite.

Dans l'oxyde au contraire, la coordinence 6 conduit au type NaCl.

Les plans (111) d'atomes d'azote ont une densité atomique maximale ; ils sont constitués, en négligeant la distorsion, par la juxtaposition des faces de tétraèdres Mg-4N. La quatrième liaison métal-azote leur est donc perpendiculaire. La multiplicité des liens ainsi établis par tous les atomes de magnésium entre la base de ces tétraèdres et le sommet appartenant à la couche anionique voisine (et parallèle), peut expliquer la croissance du cristal selon l'axe {111} du cube.

Tableau III

Distances	d Å	Distances	d Å
Mg (I) - Mg (III) Mg (II) - Mg (IV) Mg (I) - Mg (V)	$2,71_0$	Mg (I) - Mg (II) Mg (III) - Mg (IV) Mg (I) - Mg (VI)	$2,73_0$
A		B	
N (4) - N (5) N (4) - N (6)	$3,27_2$	N (1) - N (2) N (1) - N (3) N (2) - N (3)	$3,81_0$
N (3) - N (5) N (5) - N (6)	$3,29_3$		
N (3) - N (4)	$3,79_2$	N (1) - N (4) N (2) - N (4) N (3) - N (4)	$3,79_2$
N (3) - N (6)	$3,81_0$		
Mg (I) - N (3) Mg (I) - N (4) Mg (I) - N (5) Mg (I) - N (6)	$2,13_7$		

CHAPITRE III

LE SYSTEME Mg_3N_2 - Si_3N_4

L'étude de ce système s'apparente aux travaux antérieurs relatifs aux composés $MSiN_2$, M étant un élément du groupe IIA.

Dans sa thèse soutenue à Dresde, Eichel (5),le premier, a décrit la préparation de $CaSiN_2$ à partir de Ca_3N_2 et Si_3N_4.$CaSiN_2$ a été ensuite obtenu impur par action de l'azote sur l'un ou l'autre des siliciures de calcium (6) (7) (8). Seuls Franck et Louis (9) l'ont préparé pur à partir de CaSi,mais l'identification radiocristallographique de leur substance était assez peu précise.

Eckerlin et Rabenau (10),en chauffant des mixtes Be_3N_2 - Si_3N_4, avaient isolé des monocristaux de $BeSiN_2$ dont la structure cristalline n'a été définitivement établie qu'assez récemment (48).

Depuis, des travaux ont été effectués au laboratoire sur plusieurs systèmes analogues. C'est ainsi que Laurent a repris l'examen du système Ca_3N_2 - Si_3N_4 et isolé, outre $CaSiN_2$, plusieurs nitrures doubles (49). Guyader a précisé la nature des phases dans le système Ca_3N_2 - Ge_3N_4 (50): il a en particulier isolé $CaGeN_2$. Enfin, Gaudé a signalé l'existence de $SrSiN_2$ (51).

A - Le système Mg_3N_2 - Si_3N_4 - Préparation de $MgSiN_2$

Nous avons étudié ce système par chauffage de mélanges variés des nitrures Mg_3N_2 et Si_3N_4. Un seul nitrure double a été obtenu : $MgSiN_2$, dont c'est la meilleure méthode de préparation (52) :

$$Mg_3N_2 + Si_3N_4 \rightarrow 3\ MgSiN_2 \qquad (1)$$

Le nitrure de magnésium commençant à se volatiliser notablement dès 850°C, nous avons employé la technique des tubes scellés. Aux températures où intervient la réaction de synthèse, le nitrure de magnésium commence à réagir sur la silice avec libération d'azote, de silicium et formation d'orthosilicate

de magnésium selon le schéma réactionnel:

$$2\ Mg_3N_2 + 6\ SiO_2 \rightarrow 3\ Mg_2SiO_4 + 3\ Si + 2\ N_2$$

La pression à l'intérieur des tubes produite par cette réaction est telle qu'il est extrêmement difficile d'empêcher leur éclatement même par insertion dans une gaine métallique remplie de sable de fonderie. De plus, on obtient des produits souillés dont la purification ultérieure est impossible. Nous avons donc opéré dans des tubes scellés en acier inoxydable qui restent inaltérés dans ces conditions. Cette technique a donné d'excellents résultats et a été généralisée au laboratoire pour l'étude des systèmes contenant des nitrures volatils ou particulièrement réactifs comme par exemple :

$$Ca_3N_2 - Si_3N_4 \text{ (49) et } Li_3N - Si_3N_4 \text{ (53)}$$

Nous avons déterminé le seuil thermique de la réaction intervenant entre les deux nitrures simples par quelques essais préliminaires effectués à différentes températures comprises entre 1000°C et 1250°C avec des durées de chauffage de 24 heures. Les produits obtenus étaient ensuite examinés aux rayons X. La réaction (1) débute vers 1100°C et se manifeste seule. Nous avons en outre constaté que le chauffage de ces mélanges pendant 24 heures à 1200°C permettait aux systèmes d'atteindre leur état d'équilibre. Ce sont ces conditions qui ont été choisies pour l'étude générale du système.

Le chauffage à 1200°C, en atmosphère d'azote purifié, d'un mélange intime, équimoléculaire, de nitrure de magnésium et de nitrure de silicium , pastillé sous 10 T/cm^2 conduit à un produit dont l'analyse radiocristallographique révèle un diagramme Debye-Scherrer original que nous donnons ci-dessous (tableau IV). Le mode de refroidissement de l'échantillon est sans influence sur la nature et la cristallisation du produit; nous avons opéré notamment par refroidissement naturel, par paliers à intervalles de 50°C, par trempe brutale.

Nous avons étudié dans les mêmes conditions et selon les mêmes techniques, des mélanges des deux nitrures dont la composition est exprimée par x (nombre de moles de Si_3N_4 pour 100 moles de mélange), x variant dans nos expériences de 20 à 66.

Entre deux limites correspondant respectivement à x = 40 et x = 55,

Tableau IV

d Å	I/I_c	d Å	I/I_c
4,099	12	1,482	2,5
3,958	13	1,425	40
3,140	8	1,409	17
2,760	84	1,381	10
2,642	55	1,359	16
2,496	100	1,328	12
2,415	94	1,314	31
2,336	30	1,275	7,5
1,983	2,5	1,248	5
1,850	29	1,208	7
1,811	17	1,133	3
1,621	21,5	1,129	2
1,549	43		

semble exister, comme le prouve l'analyse radiocristallographique, un domaine monophasé. Il s'introduit cependant dans la détermination de ces deux frontières une certaine imprécision due au seuil de détection des différentes phases par cette technique analytique.

En effet, le traitement par une solution acide très diluée des produits pour lesquels $x < 50$ fait apparaitre une phase dont la composition correspond à $MgSiN_2$. Le nitrure de magnésium excédentaire par rapport à cette formule passe en solution comme le montrent les résultats de l'analyse chimique de divers échantillons. Il s'agit de produits: (a) brut ($x = 50$), (b) lavé à l'eau acidulée ($x = 50$) (c) traité en solution légèrement acide ($x < 50$):

	(a)	(b)	(c)	$MgSiN_2$
Mg %	30,1	29,0	29,8	30,23
Si %	33,4	34,4	32,9	34,93
N %	32,4	32,5	32,2	34,84

Il est donc peu probable qu'il existe une solution solide.

Néanmoins, ces valeurs confirment la formule et la réaction (1)proposées.

A 1200°C, il ne se forme aucun autre composé défini.

L'examen des clichés de poudre obtenus avec des mélanges pour lesquels $x > 55$ ne révèle aucune solution solide de Mg_3N_2 dans Si_3N_4. L'examen des mélanges biphasés Mg_3N_2- $MgSiN_2$ montre qu'il en est de même pour $x < 40$: à cette température, il n'existe pas de solution solide de Si_3N_4 dans Mg_3N_2.

Le tableau suivant et la figure 10 résument les résultats de nos analyses radiocristallographiques et permettent de les comparer avec les données relatives à des systèmes analogues. Dans le système Li_3N-Si_3N_4,pour conserver l'uniformité des diagrammes, nous avons calculé x à partir de la molécule double Li_6N_2.

		$MgSiN_2$		
Be_4SiN_4		$BeSiN_2$		(10)
Ca_4SiN_4	$Ca_5Si_2N_6$	$CaSiN_2$		(49)
Sr_4SiN_4		$SrSiN_2$		(51)
Li_8SiN_4		Li_2SiN_2	$LiSi_2N_3$	(53)

Le système Mg_3N_2-Si_3N_4 se distingue de tous les autres en ce qu'il ne contient qu'un seul composé ternaire dont les analogues se retrouvent dans tous les systèmes. On n'observe pas le composé Mg_4SiN_4. Les chimies du béryllium et du magnésium étant voisines, on explique mal cette différence; notons cependant que la description de Be_4SiN_4 est très succinte et que son diagramme Debye-Scherrer n'est pas connu.

B - Autres modes de préparation de $MgSiN_2$

On peut obtenir $MgSiN_2$ de deux autres façons.

$MgSiN_2$ se forme par action du magnésium sur le nitrure de silicium. Cette réaction a été conduite en chauffant à 1000°C pendant quatre heures un mélange Si_3N_4 + Mg dans le rapport 1/6 dans une enceinte contenant de l'argon sous une pression de 100 mm. L'analyse radiocristallographique ne détecte que $MgSiN_2$ et Si. On peut donc écrire:

$$Si_3N_4 + 2\ Mg \rightarrow 2\ MgSiN_2 + Si$$

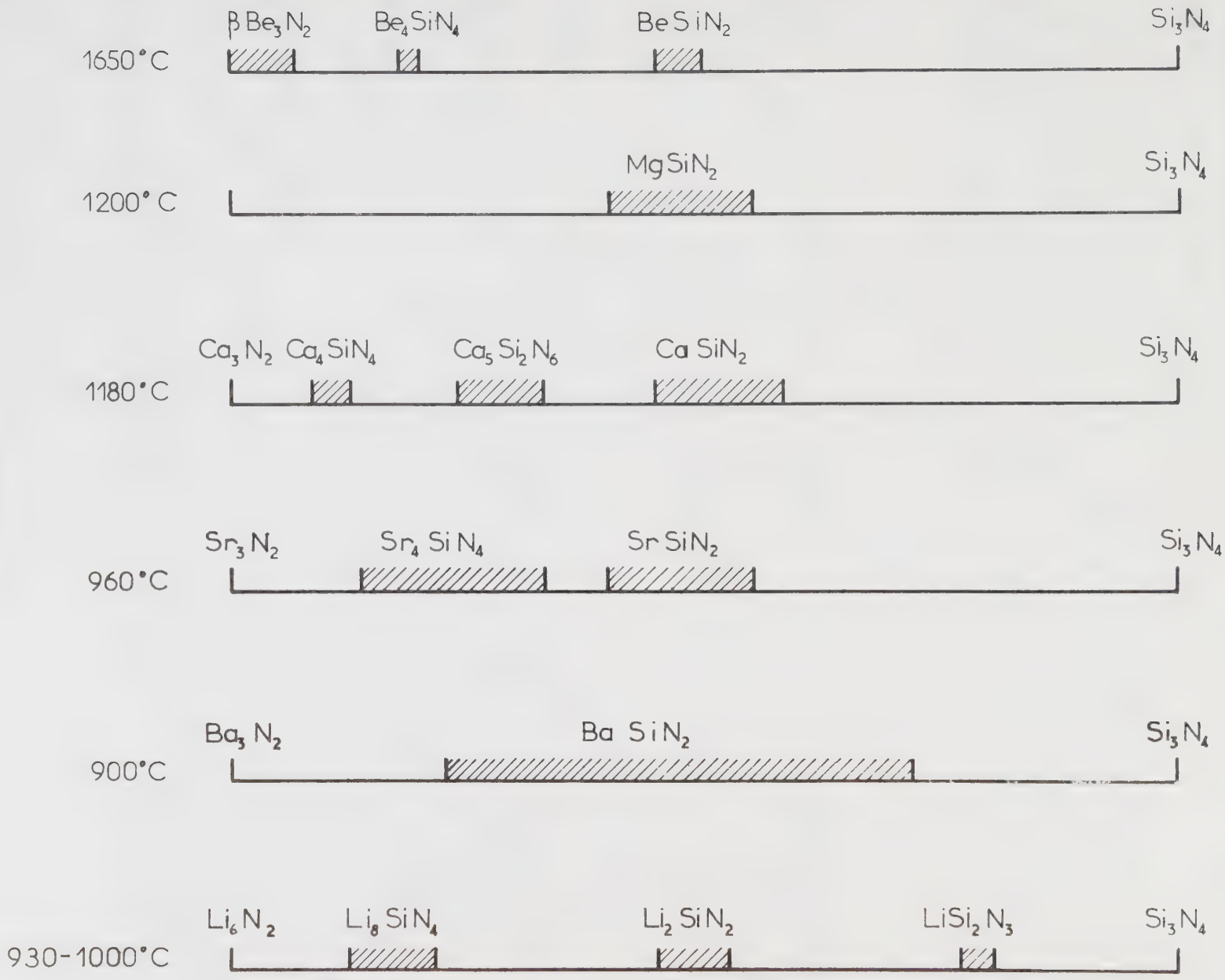

β Be3 N2
Be4 Si N4
Be Si N2
Si3 N4
1650°C
Mg Si N2
Si3 N4
1200° C
Ca3 N2
Ca4 Si N4
Ca5 Si2 N6
Ca Si N2
Si3 N4
1180°C
Sr3 N2
Sr4 Si N4
Sr Si N2
Si3 N4
960°C
Ba3 N2
Ba Si N2
Si3 N4
900°C
Li6 N2
Li8 Si N4
Li2 Si N2
Li Si2 N3
Si3 N4
930-1000°C

Fig 10

D'autre part, par analogie avec les préparations de $CaSiN_2$ qu'on peut obtenir par action de l'azote sur les siliciures de calcium, nous avons essayé d'obtenir $MgSiN_2$ à partir du siliciure Mg_2Si.

L'action de l'azote sur le siliciure de magnésium qu'on peut chauffer en nacelle d'alumine, permet d'obtenir $MgSiN_2$. L'expérience est conduite par paliers successifs afin d'éviter au maximum la dissociation du siliciure qui intervient dès 890°C. Pour cette raison, nous avons chauffé Mg_2Si à 550°C pendant deux heures puis à 900°C pendant une demi-journée et enfin élevé la température à 1200°C avant de refroidir.

La nitruration a lieu selon :

$$3\ Mg_2Si + 4\ N_2 \rightarrow 3\ MgSiN_2 + Mg_3N_2$$

La différence des valeurs du rapport Mg/Si (2 dans le siliciure et 1 dans le nitrure double) entraine l'existence d'un excédent de magnésium qui se sépare comme nitrure. Il forme un mélange avec le nitrure double avant de se sublimer comme le montre l'analyse radiocristallographique des produits obtenus à 900°C et 1200°C dans lesquels on détecte aussi des traces de silicium provenant de la dissociation de Mg_2Si.

La facilité de cette préparation contraste avec la complexité des réactions entre l'azote et les divers siliciures de calcium.

Nous avons tenté d'obtenir $MgSiN_2$ par chauffage sous pression : le mélange équimoléculaire des deux nitrures Mg_3N_2 et Si_3N_4, tout d'abord pastillé sous 12 T/cm^2, a été placé dans un anneau de talc entre deux feuilles de mica ; l'échantillon était ensuite incéré entre deux enclumes en carbure de tungstène. Le compromis température-pression choisi a été 600°C - 20 Kbars. L'expérience a duré trois heures. Aucune réaction n'a eu lieu.

Propriétés de $MgSiN_2$

$MgSiN_2$ est un composé non hygroscopique. La poudre obtenue après broyage est gris-foncé.

La densité a été mesurée selon la méthode de la poussée d'Archimède. Les valeurs obtenues ont été les suivantes :

2,95 à 20°1C

2,96 à 21°C

2,95 à 19°5C

Le diagramme Debye-Scherrer donné précédemment a pu être indexé en admettant une maille orthorhombique.

Les paramètres trouvés sont : $a = 5,27_9 \text{Å}$

$b = 6,47_6 \text{Å}$

$c = 4,99_2 \text{Å}$

En supposant un nombre d'unités formulaires égal à quatre, la valeur calculée de la densité est alors 3,12. Un écart analogue entre les valeurs de la densité observée et calculée se retrouve dans le mémoire de Eckerlin et Rabenau (10) à propos de $BeSiN_2$ (3,07 à 3,12 densité observée - 3,23 densité calculée à partir des données cristallographiques et en supposant $Z = 4$).

La structure de $MgSiN_2$ est analogue à celle de $BeSiN_2$ et son étude fait l'objet du chapitre V.

Caractères chimiques de $MgSiN_2$

1 - Pyrolyse sous vide

Cette décomposition a été suivie par des chauffages isothermes. Nos expériences ont été réalisées sous vide de 10^{-2} Torr avec des durées de chauffage de 24 heures. Les températures s'échelonnent de 100° en 100°C entre 1000°C et 1400°C. La décomposition était mesurée pas pesée de la nacelle avant et après expérience et confirmée par l'analyse radiocristallographique. Dans ces conditions, la dissociation se manifeste vers 1300°C ; elle libère les deux nitrures simples par la réaction inverse de la synthèse :

$$3\ MgSiN_2 \rightarrow Si_3N_4 + Mg_3N_2$$

Le nitrure de magnésium se volatilise et on récupère dans la nacelle le nitrure de silicium dont la décomposition en ses éléments est plus lente.

Ces résultats dépendent beaucoup du tassement et de la surface de la poudre. Voici un exemple pour une température de 1350°C et une prise d'essai de 332 g : le résidu de Si_3N_4 + Si n'est que 127 mg correspondant à la volatilisation de tout le nitrure de magnésium et à la dissociation de 35 % environ de Si_3N_4.

A 1350°C la poursuite de l'expérience au delà de 24 heures donne un résidu contenant à côté de Si_3N_4 et de Si, un composé de coloration verte qu'on

peut finalement obtenir seul mais en très faible quantité. Il s'agit de la variété β du carbure de silicium. Ce corps a été obtenu au laboratoire dans les mêmes conditions, par pyrolyse de divers corps purs ou mélanges contenant du silicium :

$CaSiN_2$, Si_3N_4 , Si , CaSi , Si + Si_3N_4 , Si + SiO_2

Il se forme par réaction entre les composés siliciés et les vapeurs carbonées provenant des graisses à vide. Sa coloration plus ou moins intense est expliquée par Lely (54).

La formation de β SiC dans ces conditions ne se produit que dans un intervalle de température assez étroit. A 1300°C, il ne se passe rien ; à 1400°C, la volatilisation est totale.

Etant donné les faibles quantités de produit dont nous disposions à chaque expérience et les difficultés de sa mise en solution, les analyses ont été effectuées par activation aux neutrons au laboratoire du C.E.N.G. de Grenoble et à Lyon dans le service de M. Le Professeur Tousset. Le carbone a été dosé au laboratoire d'analyses chimiques du C.E.N.G. (§). Les résultats concordent ; ils sont les suivants :

	C.E.N.G.	I.P.N.L.	Calculés pour SiC
Si	70 %	73 %	70 %
O	6,7 %	4 %	
N	3,7 %	3,4 %	
C	27,6 %		30 %

Les faibles quantités d'azote et d'oxygène contenues dans les produits peuvent s'expliquer par une réaction incomplète. Les diagrammes de poudre de la cristobalite ou du nitrure de silicium ne se manifestent jamais, même par leur raie la plus intense. La présence de composés ternaires ou quaternaires est à rejeter puisque Billy a montré la non-existence des carbonitrures (55) et Heine, Scherrer et Novikov la non-existence des oxycarbures de silicium (56)(57).

(§) Nous tenons à remercier MM. Guazzoni et Laverlochère du C.E.N.G. et MM. Tousset et Giroux de l'I.P.N.L. qui ont bien voulu se charger de ces analyses.

Nos produits présentent comme β SiC une inertie chimique totale vis à vis des solutions acides ou basiques, chaudes ou froides. Ils s'en distinguent cependant par la facilité avec laquelle ils réagissent avec NH_3 et O_2. Ce dernier gaz conduit à la cristobalite α dès 1000°C tandis que β SiC ne réagit, selon la littérature qu'aux températures supérieures à 1500-1550°C (58). L'action de l'ammoniac conduit dès 1250°C à la seule variété α de Si_3N_4. Cette réaction constitue après le travail de Marchand, le second exemple de cette préparation à une température aussi basse (59).

2 - Action de l'oxygène

Cette réaction a été suivie par thermogravimétrie. Le thermogramme représenté par la figure 11 a été obtenu avec le thermoanalyseur Mettler et une vitesse de chauffe de 60°/heure.

La réaction débute vers 500°C, s'accélère vers 700-750°C et après un ralentissement vers 850°C reprend une vitesse importante jusqu'au palier final.

Le gain de masse déduit du thermogramme s'accorde assez bien avec le gain calculé en supposant la réaction globale :

$$MgSiN_2 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow MgSiO_3 + N_2$$

Voici les résultats obtenus lors d'une autre expérience, conduite dans un four classique:

Prise d'essai	296,7 mg
Température	1220°C
Durée	24 heures
Gain de poids observé	64,6 mg
Gain de poids théorique	63,9 mg

L'action de l'oxygène débute par l'extraction du magnésium du réseau avec formation d'oxyde MgO. C'est ce que révèle l'analyse radiocristallographique de produits chauffés à la vitesse de 50°/h et trempés à 830°C ou 860°C. Les chauffages isothermes à 755° et 810°C, pendant deux et trois jours respectivement, confirment ces résultats.

Il ne se forme pas d'oxynitrure de type $A^{II}_{1-x} B^{IV} N_2 O_y$ comme, par exemple, dans l'évolution sous oxygène des nitrures doubles de calcium et de germanium (60). Les diagrammes de poudre montrent en effet qu'à côté de celles de MgO, les raies du produit initial ne manifestent aucune variation dans leur posi-

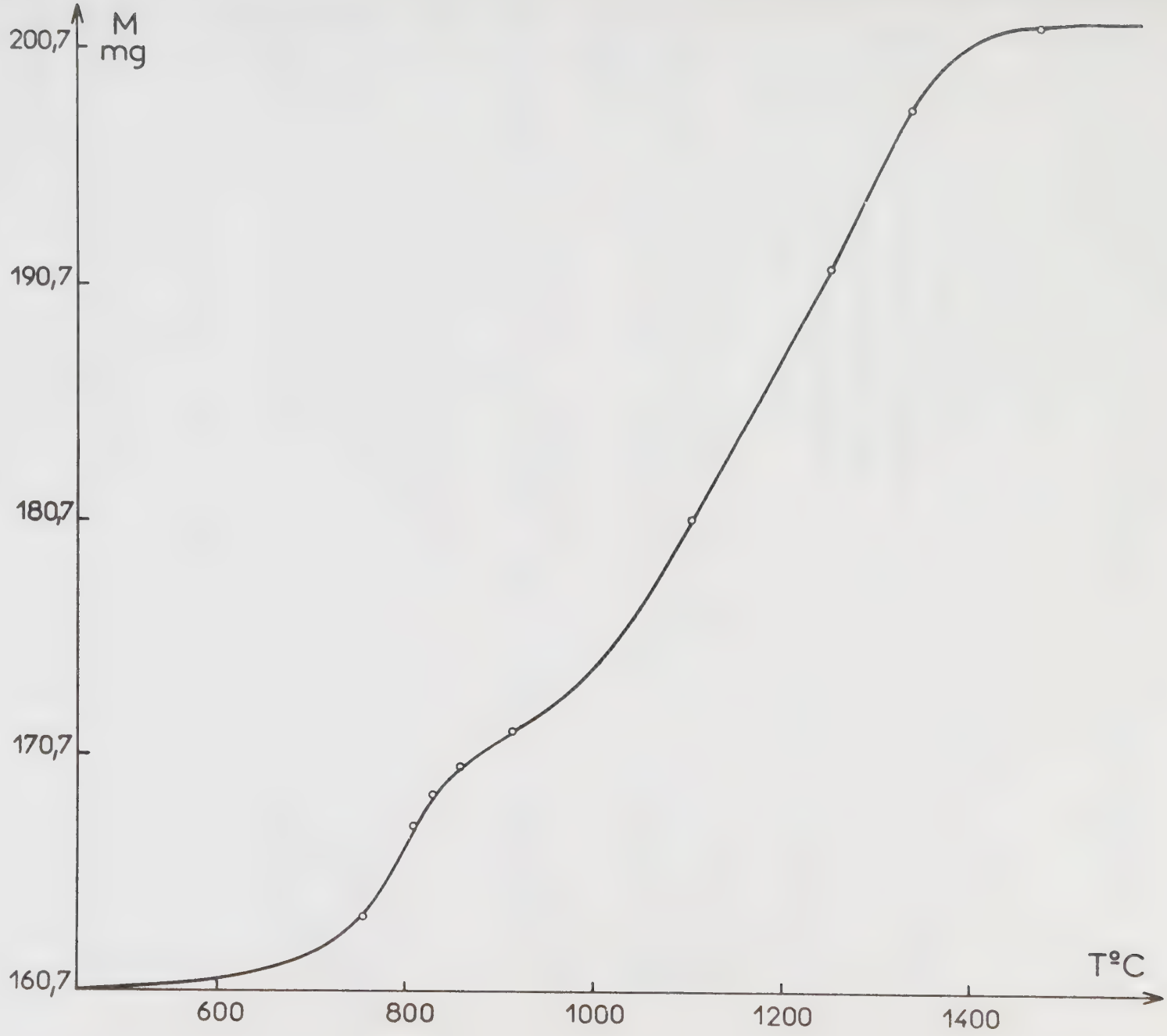


Fig 11

tion ou leur intensité relative.

Compte tenu de la basse température à laquelle s'effectue la réaction nous admettons que le silicium se transforme en silice amorphe. La réaction serait donc :

$$MgSiN_2 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow MgO + SiO_2 + N_2$$

Le changement de pente observé sur le thermogramme vers 850°C ne correspond donc pas à l'existence d'un composé défini mais à un ralentissement de la réaction dû à la libération d'azote qui gène la diffusion de l'oxygène à travers les oxydes déjà formés.

Aux températures supérieures à 900°C en même temps que se poursuit l'action de l'oxygène intervient la formation de silicates par réaction entre les deux oxydes.

Le chauffage isotherme de $MgSiN_2$ sous O_2 à 1100°C pendant deux jours donne finalement un mélange d'oxyde et d'orthosilicate de magnésium. Le même traitement effectué à 1250°C pendant deux jours donne le seul métasilicate de magnésium.

La formation des silicates Mg_2SiO_4 et $MgSiO_3$ n'intervient donc pas directement mais par réaction ultérieure entre les oxydes d'abord formés.

3 - Action du chlore

Ces réactions ont été réalisées en four.

Le chlore ne donne aucune réaction à froid ni à 500°C même après une durée de 12 heures : on retrouve le nitrure double initial inaltéré. A 750°C une très légère attaque se manifeste. A 1000°C la réaction est assez rapide et donne du chlorure de magnésium avec libération d'azote et formation de $SiCl_4$ selon :

$$MgSiN_2 + 3\ Cl_2 \rightarrow MgCl_2 + SiCl_4 + N_2$$

4 - La stabilité de $MgSiN_2$ en fait un produit assez peu réactif. Il est insoluble dans les lessives alcalines à froid et les acides minéraux (HCl, H_2SO_4 , HNO_3) même concentrés et à l'ébullition. La solution d'acide fluorhydrique à 40 % et les lessives alcalines bouillantes réagissent très lentement. L'attaque en vue des déterminations analytiques a été effectuée par la soude fondue qui agit rapidement et libère l'azote comme ammoniac.

CHAPITRE IV

LE SYSTEME Mg_3N_2 - Ge_3N_4

Par analogie avec les travaux alors en cours au laboratoire sur les nitrures ternaires contenant du calcium (50), nous avons étendu notre étude au système Mg_3N_2 - Ge_3N_4. Nous désirions ainsi vérifier si la synthèse d'un nitrure double $A^{II}\ B^{IV}N_2$ était possible avec A = Mg et B = Ge et s'il existait, entre les deux nitrures Mg B^{IV} N_2, une analogie qui n'était pas évidente entre les dérivés correspondant du calcium. Aucun autre nitrure double n'était connu pour le germanium, à l'exception de Li_5GeN_3 préparé par Juza à partir des nitrures simples (12). Cependant tout récemment Maunaye a obtenu $ZnGeN_2$ (61) et Guyader et Maunaye, $MnGeN_2$ (62).

Nous n'avons mis en évidence qu'un seul nitrure double de magnésium et de germanium que nous avons obtenu de trois façons différentes (63) :

- Par réaction entre les deux nitrures simples
- Par action de l'ammoniac sur Mg_2Ge
- Par réaction entre le germanium et le nitrure de magnésium dans une atmosphère de gaz ammoniac.

Les deux dernières constituent plutôt des modes de formation et la méthode de choix reste la réaction entre les nitrures simples.

A - Réaction entre les deux nitrures simples

Cette synthèse se heurte à une difficulté fondamentale qui tient à l'instabilité de Ge_3N_4.

La dissociation de Ge_3N_4 en ses éléments qui intervient comme nous l'avons vérifié, à partir de 700°C sous atmosphère d'azote, rend impossible toute préparation en tube scellé. Les essais que nous avons réalisés au-dessus de cette température par chauffage de mixtes Mg_3N_2 + Ge_3N_4 en tubes scellés de silice ou d'acier inoxydable se sont avérés négatifs ou bien se sont terminés par

l'éclatement du tube sous la pression de l'azote.

Le chauffage des mélanges au-dessus de 700°C sous courant d'argon ou d'azote donne aussi des résultats négatifs. La préparation doit s'effectuer sous un courant d'ammoniac de fort débit.

Par chauffage dans ces conditions, d'un mélange équimoléculaire de Mg_3N_2 et Ge_3N_4 contenu dans une nacelle d'alumine, on obtient un produit dont l'analyse radiocristallographique révèle un diagramme original présentant des similitudes avec $MgSiN_2$; les raies des nitrures initiaux ont disparu. On a :

$$Mg_3N_2 + Ge_3N_4 \rightarrow 3\ MgGeN_2$$

La réaction débute à 800°C et reste très lente. Nous avons opéré par paliers successifs comme par exemple 20 h à 850°C, 2 h à 900°C.

Nous avons vérifié que par chauffage sous courant d'ammoniac du nitrure de magnésium, il se forme partiellement vers 300°C de l'amidure de magnésium. Juza et ses collaborateurs (64) en ont donné récemment le diagramme Debye-Scherrer dans un travail où ils décrivent la préparation par synthèse ammonothermale de $Mg(NH_2)_2$ et MgNH purs et cristallisés.

Nous aurions donc en partie :

$$Mg_3N_2 + 4\ NH_3 \rightarrow 3\ Mg(NH_2)_2$$

Cet amidure se dissocie à des températures supérieures pour donner de l'imidure :

$$Mg(NH_2)_2 \rightarrow MgNH + NH_3$$

qui conduit à son tour par chauffage au nitrure de magnésium :

$$3MgNH \rightarrow Mg_3N_2 + NH_3$$

Quelles que soient nos préparations nous n'avons jamais observé d'amidure ou d'imidure de magnésium dans notre produit final. Indépendamment de leur dissociation, on peut aussi envisager leur réaction directe avec Ge_3N_4 comme celle que Guyader a mise en évidence dans le cas du calcium (50).

La combinaison des deux nitrures est perturbée par différents phénomènes :

1 - d'abord la dissociation de Ge_3N_4 qui intervient selon :

$$Ge_3N_4 \rightleftarrows \frac{1}{2}\ 2N_2 + 3\ Ge \qquad (I)$$

équilibre qui n'évolue dans nos expériences que dans le sens 1 . Nous ne pouvons éviter cette décomposition qu'en travaillant en présence de NH_3 qui donne avec Ge la réaction suivante :

$$3\ Ge + 4\ NH_3 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} Ge_3N_4 + 6\ H_2 \qquad (II)$$

Morey et Johnson (65) l'ont étudiée et ont mesuré les pourcentages d'ammoniac à l'équilibre sous 760 mm de Hg ; celui-ci est de 90 % à 610°C, il ne serait plus que de 35 % à 750°C.

En outre dans le domaine thermique où nous opérons (850°-900°C), intervient également l'équilibre de dissociation du gaz ammoniac selon :

$$2\ NH_3 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} N_2 + 3\ H_2 \qquad (III)$$

Sous 760 mm de Hg, nous avons ainsi (66):

T°C	NH_3 Vol. % à l'équilibre
750°	15.10^{-3}
800	11.10^{-3}
850	9.10^{-3}
900	7.10^{-3}

Il résulte de ces valeurs qu'aux températures où nous travaillons, la nitruration du germanium exige une concentration en ammoniac dans la phase gazeuse incompatible avec celle que donne, à la même température, l'équilibre de dissociation de ce corps. La pression partielle d'ammoniac déterminée par l'équilibre (III) est en effet très faible et il s'en suit que l'équilibre (II) sera fortement déplacé dans le sens 2.

En conséquence, si nous opérons sous atmosphère statique d'ammoniac, les trois équilibres cités ci-dessus s'établiront et entraineront la décomposition du nitrure de germanium ; on ne peut l'empêcher qu'en opérant sous courant d'ammoniac dont le débit devra être d'autant plus important que la tem-

pérature sera plus élevée , de façon à maintenir une concentration suffisante en NH_3 : nous avons adopté un débit de 1 litre par minute pour toutes nos expériences.

Dans ces conditions Ge_3N_4 reste stable jusqu'à 850°C, sa coloration passant du jaune au violet clair sans variation de son diagramme Debye-Scherrer. Guyader (50) a émis l'hypothèse que cette différence de coloration pouvait être attribuée à l'occlusion dans les cristaux de traces de germanium.

2 - La présence dans le gaz ammoniac utilisé d'infimes quantités d'eau et d'oxygène qui ne peuvent être piégées dans leur totalité et qui réagissent en 24 h sur le nitrure de magnésium pour donner de la magnésie en quantité non négligeable étant donné le débit gazeux. Cette magnésie ne peut être éliminée.

3 - Enfin la sublimation de Mg_3N_2 dans les conditions de nos expériences. Il est donc nécessaire d'opérer avec des mélanges initiaux dans lesquels le rapport Mg_3N_2 / Ge_3N_4 est supérieur à l'unité sans que l'on puisse à priori connaître l'excès de Mg_3N_2 à inclure dans le mélange avant la réaction.

Compte tenu de toutes ces difficultés, nous n'avons jamais obtenu de produit pur. Voici les résultats de l'analyse d'un échantillon exempt de germanium élémentaire :

% Mg : 25,6
% Ge : 49,0
% N_2 : 19,7

Le produit contient donc 84,3 % de $MgGeN_2$, 2,9 % de Mg_3N_2 et 11,7 % de MgO.

Quelle que soit, d'autre part, la valeur comprise entre 4 et 0,25 du rapport Mg_3N_2 / Ge_3N_4 dans nos mixtes initiaux les préparations dans les conditions que nous venons de décrire ne donnent qu'un seul nitrure double de magnésium et de germanium : $MgGeN_2$.

B - Nitruration du germaniure de magnésium

Nous avons aussi obtenu $MgGeN_2$ en nitrurant le germaniure de magnésium.

Sous la pression d'une atmosphère, l'azote est sans action sur le germaniure de magnésium jusqu'à la température de 750°C en 24 heures.

Au-dessus de 750°C et jusqu'à 900°C, température au delà de laquelle nous n'avons pas poursuivi nos essais, on observe en 24 heures une réaction de

nitruration du seul magnésium, le germanium étant libéré :

$$3\ Mg_2Ge + 2\ N_2 \rightarrow 2\ Mg_3N_2 + 3\ Ge$$

Si on remplace l'azote par un courant de gaz ammoniac, aucune réaction ne se produit au-dessous de 750°. Au-dessus de cette dernière température et jusqu'à 850°C un composé nouveau se forme en 12 heures : $MgGeN_2$ que l'analyse radiocristallographique détecte dans le mélange final.

$$3\ Mg_2Ge + 8\ NH_3 \rightarrow 3\ MgGeN_2 + Mg_3N_2 + 12\ H_2$$

Les rapports atomiques Mg/Ge étant différents dans le germaniure initial et le nitrure ternaire, l'excédent de magnésium se retrouve sous forme de nitrure. Une partie du germanium est libérée dans le mélange par dissociation du germaniure. Aux R.X., on ne distingue pas le nitrure de germanium, celui-ci est en effet instable à ces températures et dans le cas contraire, il pourrait éventuellement entrer en réaction avec le nitrure de magnésium.

C- Action de Ge sur Mg_3N_2 en présence d'ammoniac

$MgGeN_2$ se forme aussi par action du germanium sur le nitrure de magnésium en présence d'un courant d'ammoniac :

$$Mg_3N_2 + 3\ Ge + 4\ NH_3 \rightarrow 3\ MgGeN_2 + 6\ H_2$$

dès 800° en 6 heures le nitrure ternaire est présent à côté des produits initiaux. En réalité ceci revient à former partiellement du Ge_3N_4 qui réagit ensuite sur le nitrure de magnésium.

Propriétés de $MgGeN_2$

La poudre de $MgGeN_2$ obtenue après broyage est grise. Elle n'est pas hygroscopique.

Le diagramme Debye-Scherrer de $MgGeN_2$ est le suivant :

Tableau V

d_{obs}	I/I_o	d_{obs}	I/I_o
4,246	37	2,204	10
4,080	47	1,908	23
3,270	12	1,880	15
2,832	50	1,809	6
2,747	84	1,665	10
2,582	65	1,653	31
2,485	100	1,598	31
2,424	40		

Ces résultats présentent des analogies avec ceux que nous avons obtenus pour $MgSiN_2$. Nous avons admis que $MgGeN_2$ cristallisait dans le système orthorhombique et nous avons indexé le diagramme de poudre en prenant comme paramètres:

$$a = 5,49_4 \text{ Å}$$
$$b = 6,61_1 \text{ Å}$$
$$c = 5,16_5 \text{ Å}$$

ce qui implique une valeur de la densité calculée de 4,42 en supposant quatre motifs par maille.

L'étude structurale complète est traitée dans le chapitre suivant.

Caractères chimiques

1 - $MgGeN_2$ est stable en présence d'eau ou des solutions alcalines diluées. Il est soluble dans les solutions aqueuses d'acides. Par dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré il libère $GeCl_4$ selon :

$$MgGeN_2 + 8\ HCl \rightarrow GeCl_4 + MgCl_2 + 2\ NH_4Cl$$

La soude fondue l'attaque immédiatement avec libération d'ammoniac.

2 - La stabilité thermique de $MgGeN_2$ dépend essentiellement des conditions dans lequel il est placé. Les produits de réaction ont été analysés par

radiocristallographie et contenaient toujours une certaine proportion d'oxyde.

Sous ammoniac le seuil de décomposition est fonction du débit gazeux pour des raisons que nous avons explicitées plus haut. Pour un débit de 1 litre/minute il se situe vers 900°C. On détecte après refroidissement du germanium, du nitrure de germanium et du nitrure de magnésium.

Sous argon il semble que la décomposition intervienne dès 745°C si on opère avec une vitesse de chauffe de 150°/heure. A 1000° les résidus de la thermolyse laissent apparaître à côté du germanium élémentaire, du germaniure de magnésium.

3 - Action de l'oxygène

Cette réaction a été suivie par thermogravimétrie sur appareil Adamel avec des élévations de température de 50 et 150°/heure, l'allure générale des courbes n'est pas modifiée.

Le thermogramme représenté par la figure 12 a été obtenu avec une vitesse de chauffage de 150°/heure. L'action de l'oxygène débute à 525°C et la vitesse de la réaction reste sensiblement constante jusqu'à 730°C. Entre 745° et 770°C se manifeste une perte de masse plus importante que le gain correspondant à la première phase de la réaction. A 770°C intervient une réaction très brutale s'accompagnant d'un gain de masse. La violence du phénomène se traduit par une élévation de 50°C environ de la température de l'échantillon qui reprend ensuite vers 800°C son équilibre thermique avec le four. La réaction s'achève vers 1200°C.

Le gain de masse total observé sur le thermogramme s'accorde assez bien avec le gain calculé en supposant la réaction globale

(1) $MgGeN_2 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow MgGeO_3 + N_2$

Pour une prise d'essai de 125 mg de $MgGeN_2$ contenant 15 % de magnésie, nous avons observé une prise de poids de 15,1 mg alors que le gain théorique serait de 17 mg compte tenu des impuretés. La différence s'explique par la volatilisation du germanium comme GeO.

L'action de l'oxygène sur $MgGeN_2$ a bien lieu avant la dissociation de celui-ci. Elle forme un mélange des deux oxydes et libère l'azote selon :

(2) $MgGeN_2 + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow MgO + GeO_2 + N_2$

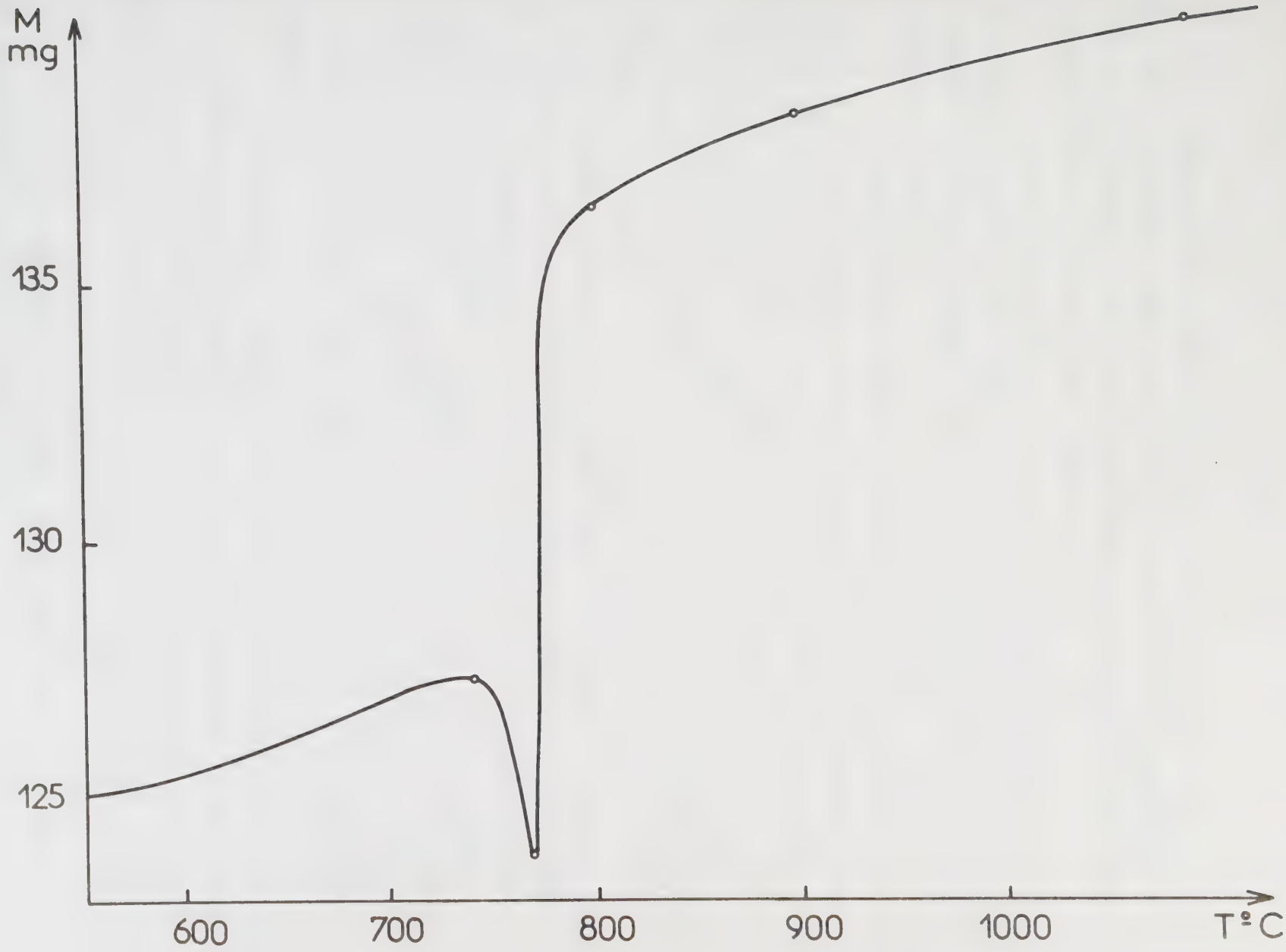


Fig 12

Néanmoins on ne détecte pas, par analyse radiocristallographique, de GeO_2 dans un produit chauffé jusqu'à 740°C à raison de 50°/h puis trempé. Cet oxyde ne doit pas être suffisamment cristallisé et d'autre part, tout le germanium ne peut pas être sous forme élémentaire.

En effet nous avons suivi par thermogravimétrie, l'action de l'oxygène sur du germanium pulvéru lent préparé en réduisant l'oxyde par l'hydrogène. L'élévation de température était de 150°/h. Le thermogramme obtenu est représenté par la figure 13.

La courbe décèle le début de la réaction vers 450°C alors que les données de la littérature en situent le seuil à 605°C (67). On observe deux paliers entre 650° et 700°C et entre 845 et 880°C. L'équilibre final est atteint à 1150°C et correspond à l'oxydation en GeO_2 comme le prouvent l'analyse radiocristallographique et l'augmentation de masse observée : 20,1 mg (calculée 21,8 mg). La volatilisation d'une partie du germanium comme GeO explique cette différence : on retrouve en effet des particules d'oxydes condensées sur les parties hautes du creuset contenant l'échantillon.

Les deux paliers ne correspondent pas à la présence d'un autre oxyde que GeO_2 qui se manifeste seul à côté du germanium comme nous l'avons vérifié par trempe et analyse aux R.X. à 660° et 850°C. Il s'agit de ralentissements dans la réaction probablement dus au rôle protecteur de la couche d'oxyde, formée superficiellement, qui empêche l'action de l'oxygène et laisse du germanium inaltéré à une température où il n'est plus stable dans ces conditions. La rupture ou la fissuration de cette pellicule vers 700°C entraine la réaction brutale de l'oxygène avec le germanium, réaction qui est une véritable combustion.

L'importance et la position du premier palier varient avec la masse de l'échantillon comme le prouve la figure 14. Ce thermogramme traduit l'action d'un courant d'oxygène de même débit sur 75 mg de germanium pulvérulent chauffé dans les mêmes conditions. Le premier palier s'étend de 660° à 730°C. La forme de la courbe entre 750 et 780°C est tout à fait analogue à celle que l'on observe sur la figure 13.

Les seconds paliers qui interviennent à des températures différentes sont probablement dus à des causes analogues.

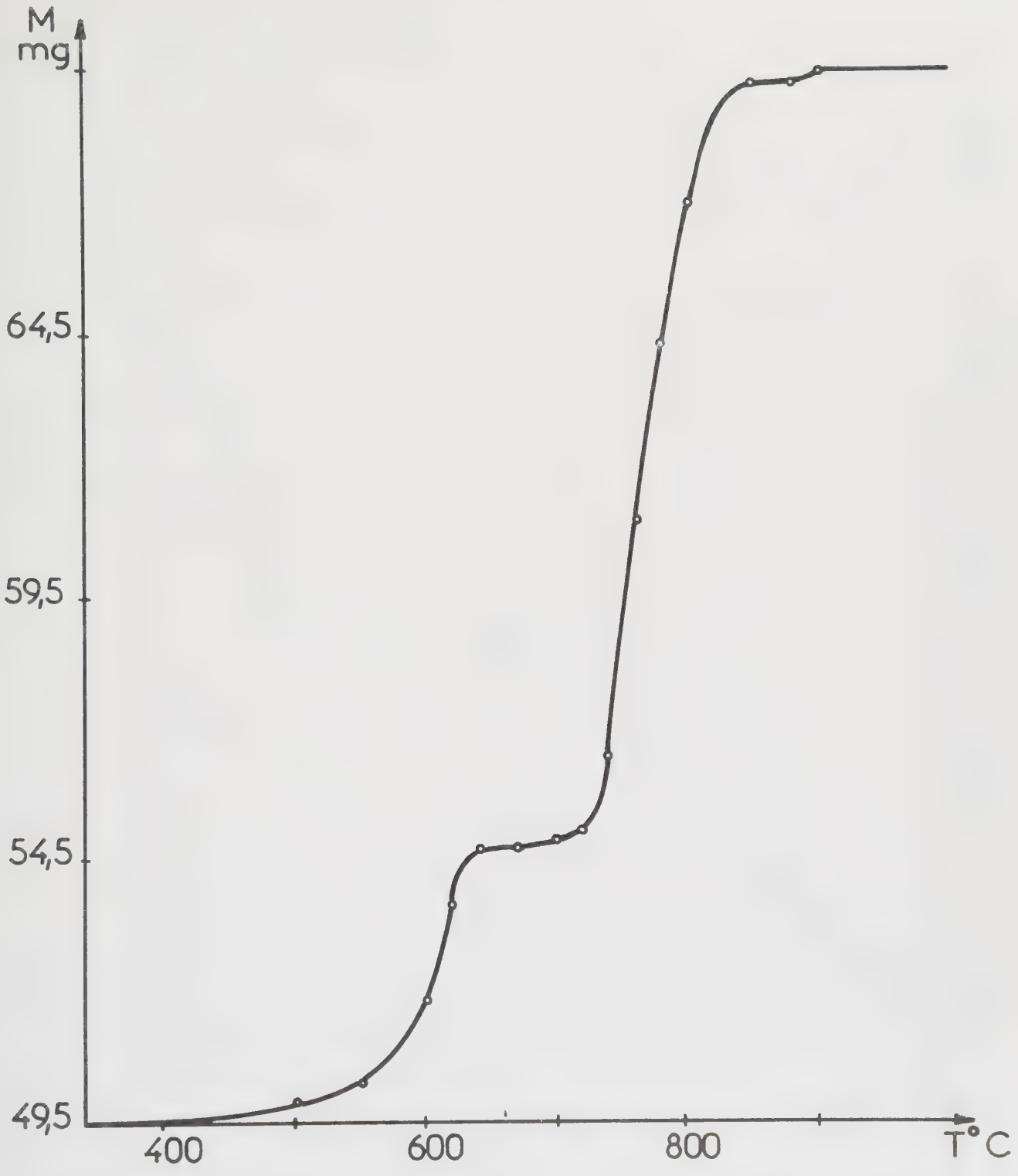


Fig 13

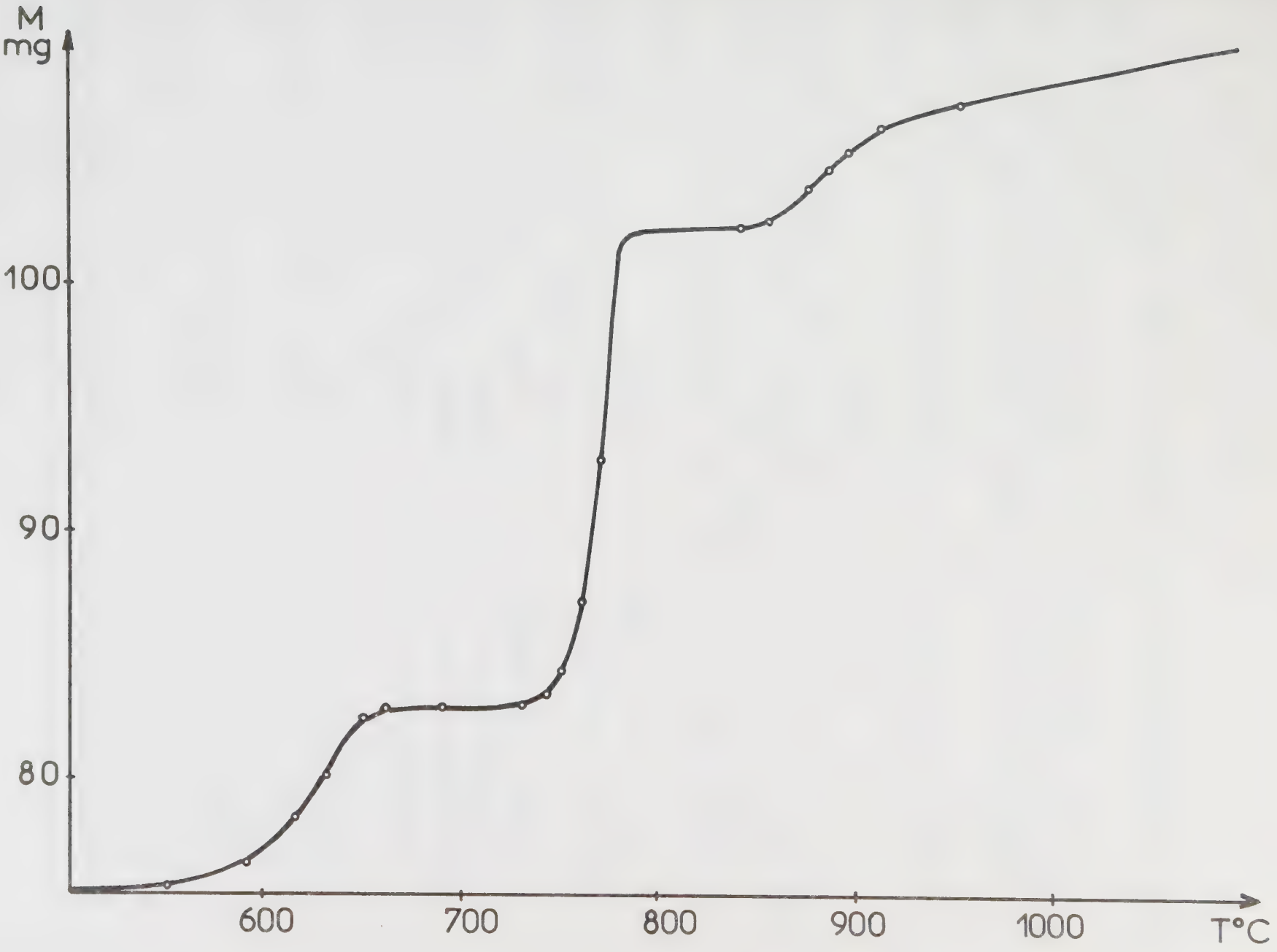


Fig14

En conséquence entre 550° et 740°C une partie du germanium doit subir l'action de l'oxygène.

La réaction (2) explique donc le gain régulier de masse qu'on observe jusqu'à 745°C. Cependant, le thermogramme montre vers 700°C un ralentissement du phénomène, dû aux difficultés de la diffusion de l'oxygène à travers les oxydes formés.

A partir de 745°C, intervient de plus la décomposition du nitrure double :

(3) $$2\ MgGeN_2 \rightarrow Mg_2Ge + Ge + 2\ N_2$$

qui libère également de l'azote. Son dégagement, au travers de la couche protectrice, s'oppose à l'action de l'oxygène et donne à la réaction (3) un rôle prépondérant qui explique la perte de masse enregistrée entre 745° et 770°C.

Cependant, aux températures supérieures à 750°C, Mg_2Ge peut réagir avec N_2:

(4) $$3\ Mg_2Ge + 2\ N_2 \rightarrow 2\ Mg_3N_2 + 3\ Ge$$

en libérant du germanium qui se forme donc en quantité importante à une température où il devrait s'oxyder (voir figures 13 et 14).

La diffusion de l'oxygène, ralentie momentanément par le départ de l'azote, peut, à la faveur de l'absorption partielle de ce gaz par Mg_2Ge, reprendre son cours et provoquer notamment la réaction brutale que donne le germanium à ces températures. Le nitrure de magnésium partiellement formé est oxydé, comme en témoigne la figure 15.

Celle-ci représente l'action de l'oxygène, suivie thermographiquement (vitesse de chauffage: 150°C/h), sur Mg_3N_2. On constate que , vers 780°-800°C, la transformation en MgO est rapide.

La réaction intéresse donc une grande partie du produit et rend compte de l'augmentation considérable et extrêmement rapide de la masse entre 770°et 800°C.

Au delà de 800°C, la réaction entre O_2 et $MgGeN_2$ se poursuit lentement et régulièrement, l'oxygène diffusant au travers des produits formés.

A 900°C, l'analyse radiocristallographique détecte le métagermanate

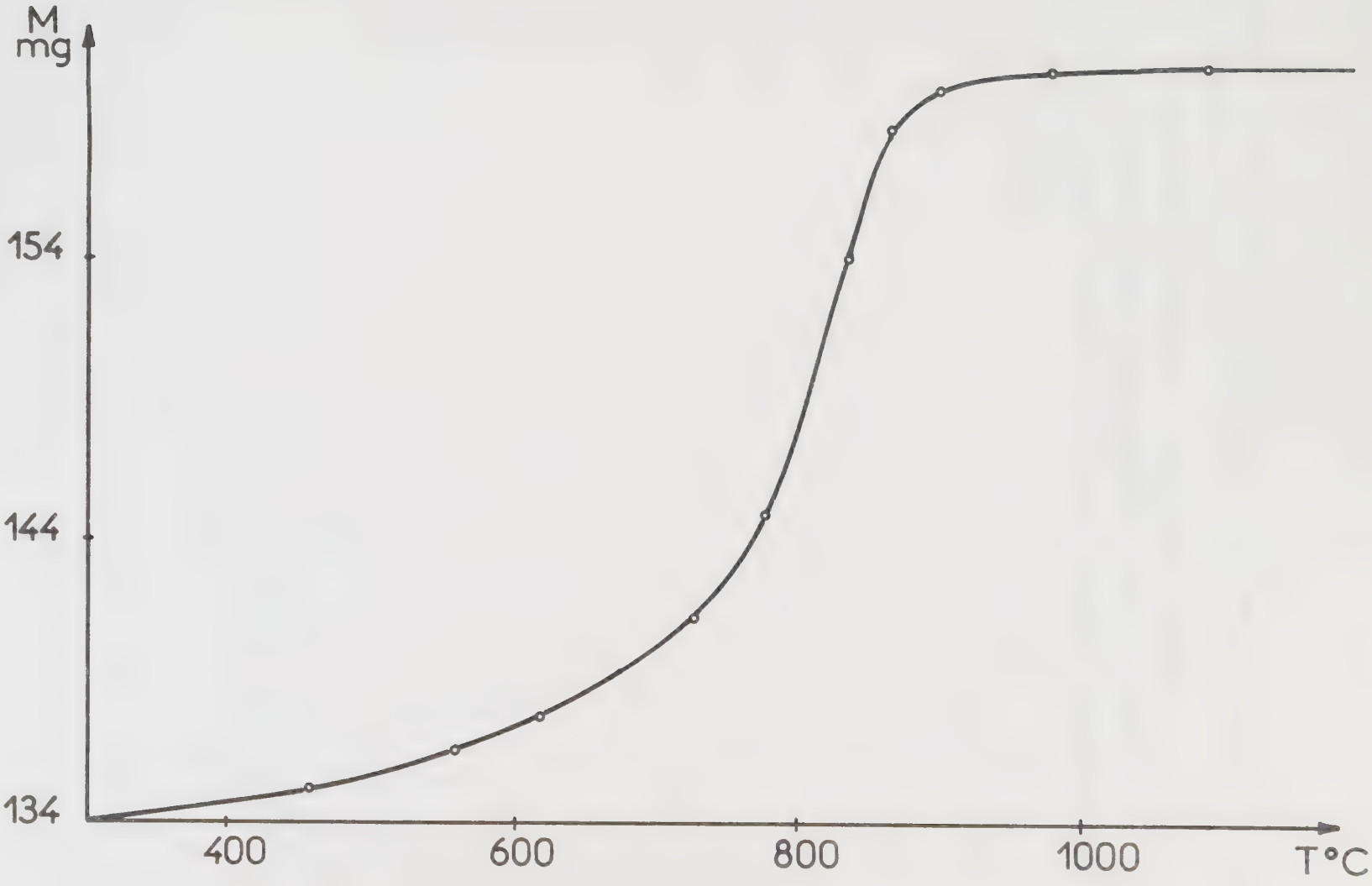


Fig 15

de magnésium, les deux oxydes de magnésium et de germanium et encore un peu de produit initial.

Aux températures supérieures (par exemple 1180°C), apparait Mg_2GeO_4 qui reste présent à côté du métagermanate dans le produit final car le nitrure double contient toujours une certaine quantité de magnésie qui modifie le rapport Mg/Ge.

CHAPITRE V

ETUDE STRUCTURALE DE $MgSiN_2$ et $MgGeN_2$

Parmi les composés de type $A^{II}\ B^{IV}\ N_2$, seul $BeSiN_2$ (10) (48) a fait l'objet d'une étude structurale. Cela tient à la difficulté de préparer des monocristaux de ces corps. Eckerlin, Rabenau et Nortmann (68) en ont obtenu pour $BeSiN_2$ par sublimation à 1900°C d'un produit pulvérulent pastillé.

Nous avions caractérisé $MgSiN_2$ et $MgGeN_2$ par leurs diagrammes Debye-Scherrer. Frappés par l'analogie (figure 16) qui existait entre ces diagrammes et celui de $BeSiN_2$, nous avons posé l'hypothèse d'une analogie structurale et entrepris sa vérification à partir des diagrammes de poudre.

Nous avons indexé toutes les raies de ces derniers et déterminé grâce à un programme de moindres carrés les paramètres des mailles cristallines :

	a Å	b Å	a Å	Volume de la maille $Å^3$
$MgSiN_2$	$5,27_9$	$6,47_6$	$4,99_2$	171
$MgGeN_2$	$5,49_4$	$6,61_1$	$5,16_5$	188

Les conditions permettant les réflexions sont les suivantes :

hkl	pas de conditions
hk0	" " "
0kl	k + l = 2n
h0l	h = 2n
h00	h = 2n
0k0	k = 2n
00l	l = 2n

Ce sont celles du groupe spatial $Pna2_1$ (C^9_{2v}) (n°33) (43) avec lequel

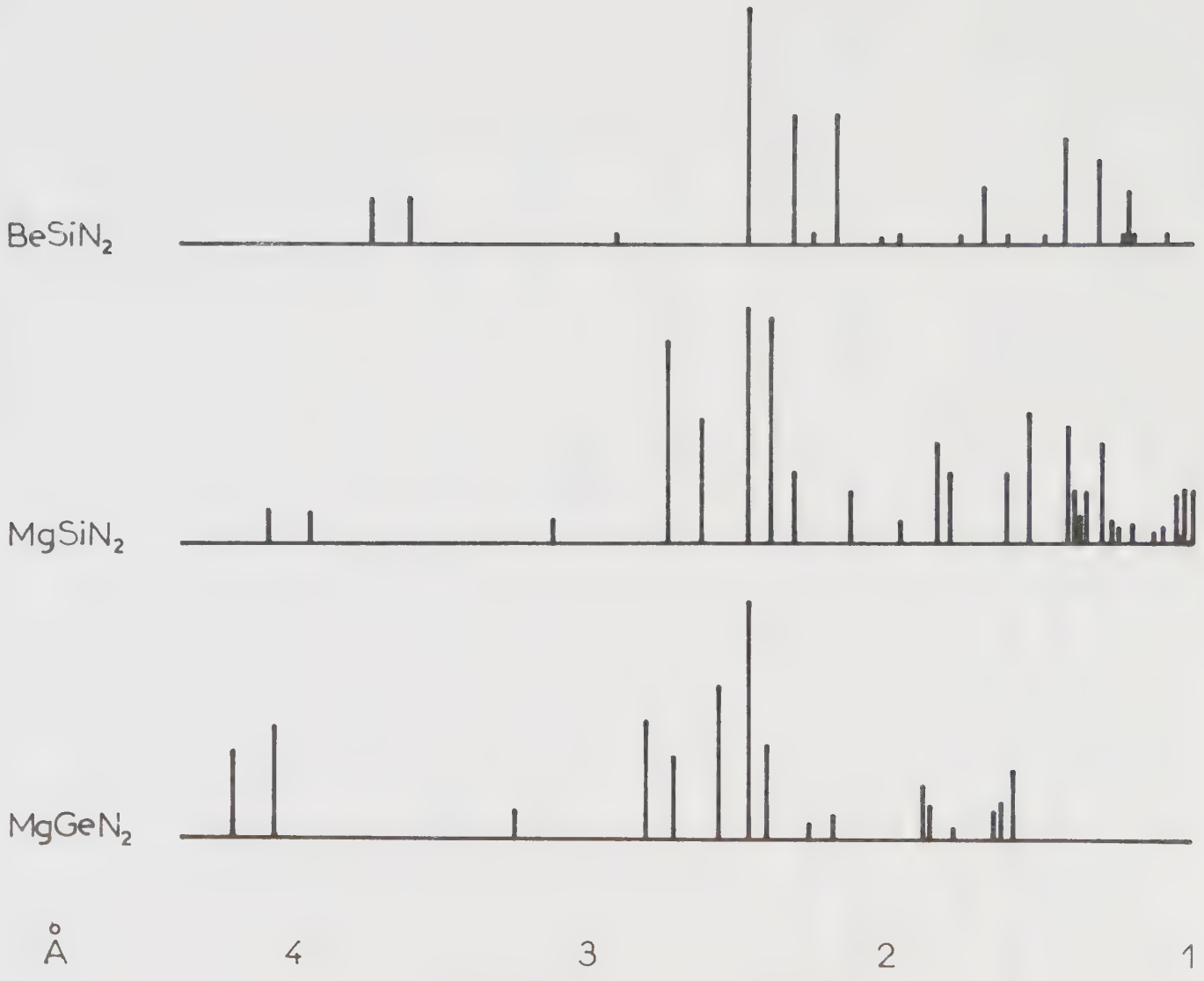


Fig 16

s'accordent le diagramme de $BeSiN_2$ dont les paramètres sont :

$$a = 4,97_7 \text{ Å} , b = 5,74_7 \text{ Å et } c = 4,67_4 \text{ Å}.$$

Nous avons démontré l'analogie entre les trois structures prises deux à deux, par la méthode mathématique de Schaal qui est exposée en annexe. Celle-ci revient à chercher la relation qui lie deux ensembles de valeurs constitués respectivement par les intensités de chacune des raies des deux corps à comparer. Dans le cas où existe une isotypie cette relation prend la forme simple :

$$I = A\ I' + B$$

et l'examen des écarts standard σ_A et σ_B relatifs à chacune des constantes doit de plus montrer que la valeur de B n'est pas significative (σ_B supérieur ou du même ordre de grandeur que B). La relation se réduit à :

$$I = A\ I'$$

Nos résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau VI

	A	B	σ_A	σ_B	r
$BeSiN_2$ / $MgSiN_2$	0,97	0,57	0,19	7,42	0,96
$BeSiN_2$ / $MgGeN_2$	0,93	1,50	0,20	6,84	0,93
$MgSiN_2$ / $MgGeN_2$	0,79	8,60	0,29	13,88	0,78

Les analogies structurales étant ainsi vérifiées avec une bonne approximation, nous en avons déduit pour tous ces corps un nombre d'unités formulaires par maille égal à 4, ce que confirment par exemple les mesures de densité relatives à $MgSiN_2$ (densité calculé 3,12 , densité expérimentale 2,95).

Mesures des intensités

Les intensités des raies de diffraction enregistrées sur film ont été mesurées avec un densitomètre Nonius. Les valeurs employées dans nos calculs sont les moyennes obtenues à partir de différents clichés et des enregistrements goniométriques. La cristallisation imparfaite de nos préparations est cause des faibles différences observées d'un enregistrement à l'autre.

Ces intensités ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation et nous avons tenu compte des facteurs de multiplicité des différents plans h k l, mais nous n'avons pas tenu compte de l'absorption.

Les facteurs de diffusion atomique sont calculés selon la méthode de Vand, Eiland et Pepinsky (69) modifiée par Forsyth et Wells (70) ; les valeurs utilisées sont celles de Moore (71)

Etude structurale

Dans une première hypothèse, nous avons placé les atomes Mg, Si (ou Ge) et N dans la position a du groupe spatial $Pna2_1$ avec les coordonnées réduites suivantes identiques à celles qui ont été trouvées pour $BeSiN_2$:

	x	y	z
Mg	0,083	0,625	0
Si/Ge	0,083	0,125	0
N_I	0,083	0,125	0,375
N_{II}	0,083	0,625	0,375

Les facteurs $R = \frac{\Sigma \{|F_{obs}| - |F_{calc}|\}}{\Sigma |F_{obs}|}$ calculés pour $MgSiN_2$ et $MgGeN_2$ sont respectivement : 0,164 et 0,079.

Des deux composés, c'est $MgSiN_2$ qui présente le plus grand écart par rapport à la structure de $BeSiN_2$. Ce fait s'accorde avec les valeurs du rapport a/b dans les différentes mailles.

Nous les avons rassemblées dans le tableau suivant en y joignant pour comparaison les valeurs relatives à quelques composés oxygénés dont la structure est dérivée de celle de la wurtzite :

$BeSiN_2$	0,866	(48)
$MgSiN_2$	0,815	
$MgGeN_2$	0,831	
$LiGaO_2$	0,847	(72)
β-$NaFeO_2$	0,775	(73)

Nous avons affiné sur ordinateur IBM 1620 les valeurs des coordonnées réduites des atomes en utilisant les raies de diffraction que l'on pouvait indexer de façon univoque.

Le facteur d'écart, calculé en tenant compte de toutes les raies observées, prend finalement les valeurs minimales : 0,085 pour $MgSiN_2$ et 0,064 pour $MgGeN_2$; elles sont relatives aux valeurs suivantes des coordonnées réduites des différents atomes :

		x	y	z
$MgSiN_2$	Mg	0,083	0,600	0
	Si	0,070	0,130	0
	N_I	0,065	0,125	0,385
	N_{II}	0,083	0,650	0,400
$MgGeN_2$	Mg	0,083	0,625	0
	Ge	0,083	0,125	0
	N_I	0,083	0,125	0,380
	N_{II}	0,083	0,625	0,400

Les tableaux suivants groupent les résultats concernant l'ensemble des plans h k l compatibles avec le groupe spatial ; le tableau VII est relatif à $MgSiN_2$ et le tableau VIII à $MgGeN_2$.

Tableau VII

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	I_{calc}	F_{obs}	F_{calc}
1 1 0	4,099	4,092	12	3,5	13,2	5,3
0 1 1	3,958	3,954	13	12,7	14,3	14,0
0 2 0	-	3,238	-	-	-	2,1
1 1 1	3,140	3,164	8	0,7	10,1	2,0
1 2 0	2,760	2,760	84	82,7	53,6	51,1
2 0 0	2,642	2,639	55	58,2	64,5	65,6
0 0 2	2,496	2,496	100	94,4	92,6	89,0
2 1 0	-	2,444	-	-	-	0,5
1 2 1	2,415	2,415	94	83	46,6	43,3
2 0 1	2,336	2,333	30	32,7	38,8	40,6
2 1 1	-	2,195	-	1,6	-	6,6
1 1 2	-	2,131	-	0,4	-	3,4
2 2 0	-	2,046	-	-	-	1,2
1 3 0	-	1,998	-	1,9	-	13,2
0 3 1	1,983	1,981	2,5	2,5	13,6	13,5
0 2 2	-	1,977	-	0,8	-	7,8
2 2 1	-	1,893	-	2,6	-	10,3
1 3 1	-	1,855	-	1,9	-	9,0
1 2 2	1,850	1,851	29	28,2	35,4	34,5
2 0 2	1,811	1,813	17	21,7	39,3	44,0
2 1 2	-	1,746	-	0,1	-	2,4
3 1 0	-	1,698	-	0,7	-	8,6
2 3 0	-	1,671	-	0,2	-	5,3
0 4 0	1,621	1,619	21,5	26,5	71,9	78,9
0 1 3	-	1,612	-	0,6	-	8,5
3 1 1	-	1,608	-	0,1	-	2,8
2 3 1	-	1,585	-	0,4	-	4,7
2 2 2	-	1,582	-	0,2	-	3,2
1 3 2	-	1,560	-	2,5	-	12,6
1 4 0	1,549	1,548	43	0,1	3,0	3,2
3 2 0		1,546		49,7	76,0	81,0
1 1 3	-	1,541	-	-	-	1,6
1 4 1	1,482	1,478	2,5	3,4	12,9	15,8
3 2 1		1,477		0,4	4,6	5,6
1 2 3	1,425	1,425	40	46,7	57,4	61,3
2 0 3	1,409	1,408	17	19,3	53,7	56,6
3 1 2	-	1,404	-	0,4	-	6,0
2 3 2	-	1,389	-	0,7	-	7,8
2 4 0	1,381	1,380	10	10	42,1	41,8
2 1 3	-	1,375	-	0,7	-	7,7
3 3 0	-	1,364	-	0,4	-	8,2
0 4 2	1,359	1,358	16	18,8	54,3	58,2
2 4 1	1,328	1,330	12	10,1	34,1	31,0
4 0 0	-	1,320	-	1,5	-	24,0
0 3 3	-	1,318	-	0,1	-	3,9

Tableau VII - suite

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	I_{calc}	F_{obs}	F_{calc}
3 3 1		1,316		2,9	14,9	17,0
1 4 2		1,315	31	0,3	5,1	5,8
3 2 2	1,314	1,314		37,4	53,2	60,3
4 1 0	-	1,293	-	0,3	-	8,0
2 2 3	-	1,291	-	0,3	-	5,2
1 3 3	-	1,279	-	0,4	-	6,2
4 0 1	1,275	1,276	7,5	7	39,9	38,1
1 5 0	-	1,258	-	-	-	0,1
0 5 1	-	1,254	-	3,1	-	26,1
4 1 1	-	1,252	-	-	-	2,0
0 0 4	1,248	1,248	5	3,2	47,2	37,4
4 2 0	-	1,222	-	-	-	1,9
1 5 1	-	1,220	-	0,4	-	7,1
2 4 2	1,208	1,208	7	8,4	28,8	31,3
3 3 2	-	1,197	-	0,3	-	6,0
1 1 4	-	1,194	-	-	-	1,8
3 4 0	-	1,191	-	0,1	-	5,2
3 1 3	-	1,188	-	-	-	1,2
4 2 1	-	1,187	-	0,4	-	6,8
2 3 3	-	1,179	-	0,1	-	3,1
4 0 2	-	1,167	-	1,4	-	18,7
0 2 4	-	1,164	-	0,2	-	7,9
2 5 0	-	1,163	-	0,8	-	14,1
3 4 1	-	1,159	-	-	-	0,7
4 1 2	-	1,148	-	0,4	-	6,7
1 2 4	-	1,137	-	2	-	16,0
1 4 3	1,133	1,133		0,6	8,7	8,3
3 2 3		1,133	3	0,6	9,4	8,9
2 5 1		1,132		1,7	15,2	14,4
2 0 4	1,129	1,128	2	1,6	23,1	19,8
4 3 0	-	1,126	-	-	-	2,1
1 5 2	-	1,123	-	0,4	-	7,1
2 1 4	-	1,111	-	0,2	-	5,0
4 2 2	-	1,098	-	0,1	-	2,9

Tableau VIII

h k l	d_{obs}	d_{calc}	I_{obs}	I_{calc}	F_{obs}	F_{calc}
1 1 0	4,246	4,225	37	36,0	48,8	47,3
0 1 1	4,080	4,070	47	44,5	57,3	55,5
0 2 0	-	3,305	-	-	-	-
1 1 1	3,270	3,270	12	12,4	25,9	26,1
1 2 0	2,832	2,832	50	55,2	87,4	90,4
2 0 0	2,747	2,747	34	26,0	105,1	90,5
0 0 2	2,582	2,582	65	62,1	155,8	149,7
2 1 0	2,535	2,537	7	9,0	36,9	41,1
1 2 1	2,485	2,483	100	93,8	101,0	96,2
2 0 1	2,424	2,425	40	43,7	92,8	95,4
2 1 1	2,279	2,277	6	4,6	27,3	23,6
1 1 2	2,204	2,203	10	11,1	36,7	36,9
2 2 0	-	2,113	-	-	-	-
1 3 0	-	2,045	<5	4,8	-	38,5
0 2 2	-	2,035	-	-	-	-
0 3 1	-	2,027	<5	6,3	-	45,1
2 2 1	-	1,955	-	-		-
1 2 2	1,908	1,908	23	24,4	65,9	66,7
1 3 1	-	1,902	-	2,5	-	22,0
2 0 2	1,880	1,881	15	11,9	76,6	67,1
2 1 2	1,809	1,809	6	6,1	35,8	34,7
3 1 0	-	1,765	-	-	-	0,3
2 3 0	-	1,719	-	2,8	-	36,1
3 1 1	1,665	1,670	10	6,8	41,9	42,1
0 1 3		1,666		3,3	41,9	44,3
0 4 0	1,653	1,653	16	19,9	130,9	143,7
2 2 2	-	1,635	-	-	-	-
2 3 1	-	1,631	-	1,6	-	21,0
1 3 2	1,598	1,603	31	4,4	31,7	33,4
3 2 0		1,602		35,0	126,8	141,2
1 1 3	-	1,594	-	1,4	-	21,7
1 4 0	-	1,583	-	-	-	-

Description et discussion de la structure

Dans les structures de $MgSiN_2$ et de $MgGeN_2$ ainsi définies, les atomes d'azote forment un empilement légèrement distordu de type hexagonal compact dans lequel les positions octaédriques sont toutes vides et les positions tétraédriques occupées pour 1/4 par les atomes de magnésium et pour 1/4 par les atomes de silicium ou de germanium. Tous les atomes d'azote possèdent eux-mêmes un environnement tétraédrique formé de deux atomes de magnésium et de deux atomes de silicium ou de germanium. Les tétraedres Si-4N (ou Ge-4N) et Mg-4N forment par mise en commun de leurs sommets, des enchainements parallèles entre eux et parallèles au plan (001). Cette structure est dérivée de celle de la wurtzite. La symétrie hexagonale n'est pas conservée à cause de la présence de deux éléments différents et de la distorsion qu'ils imposent à l'empilement des atomes d'azote. Ce phénomène apparait sur la figure 17 qui représente la projection sur le plan (001) de la structure la plus distordue c'est-à-dire celle de $MgSiN_2$.

La figure 18 montre l'enchainement et l'empilement dans la maille des tétraèdres Si-4N et Mg-4N dont les sommets sont occupés par des atomes d'azote non représentés.

La figure 19 est une vue stéréoscopique de la maille de $MgSiN_2$.

Les principales distances interatomiques sont consignées dans les tableaux IX et X.

Les valeurs des distances N-N sont des moyennes. Les valeurs extrêmes s'écartent au maximum de 0,1 Å de la valeur indiquée.

La distance moyenne Si-N = $1,87_3$ Å dans $MgSiN_2$ est notablement plus courte que la distance Ge-N = $1,95_3$ Å dans $MgGeN_2$. Elle est supérieure aux distances Si-N observées dans les composés azotés du silicium connus jusqu'ici:

		Si-N en Å
$MgSiN_2$		$1,87_3$
$BeSiN_2$	(48)	$1,75_5$
α-Si_3N_4	(27)	$1,73_8$
β-Si_3N_4	(28)	$1,73_7$
Si_2N_2O	(74)	1,72
$N(SiH_3)_3$	(75)	1,738

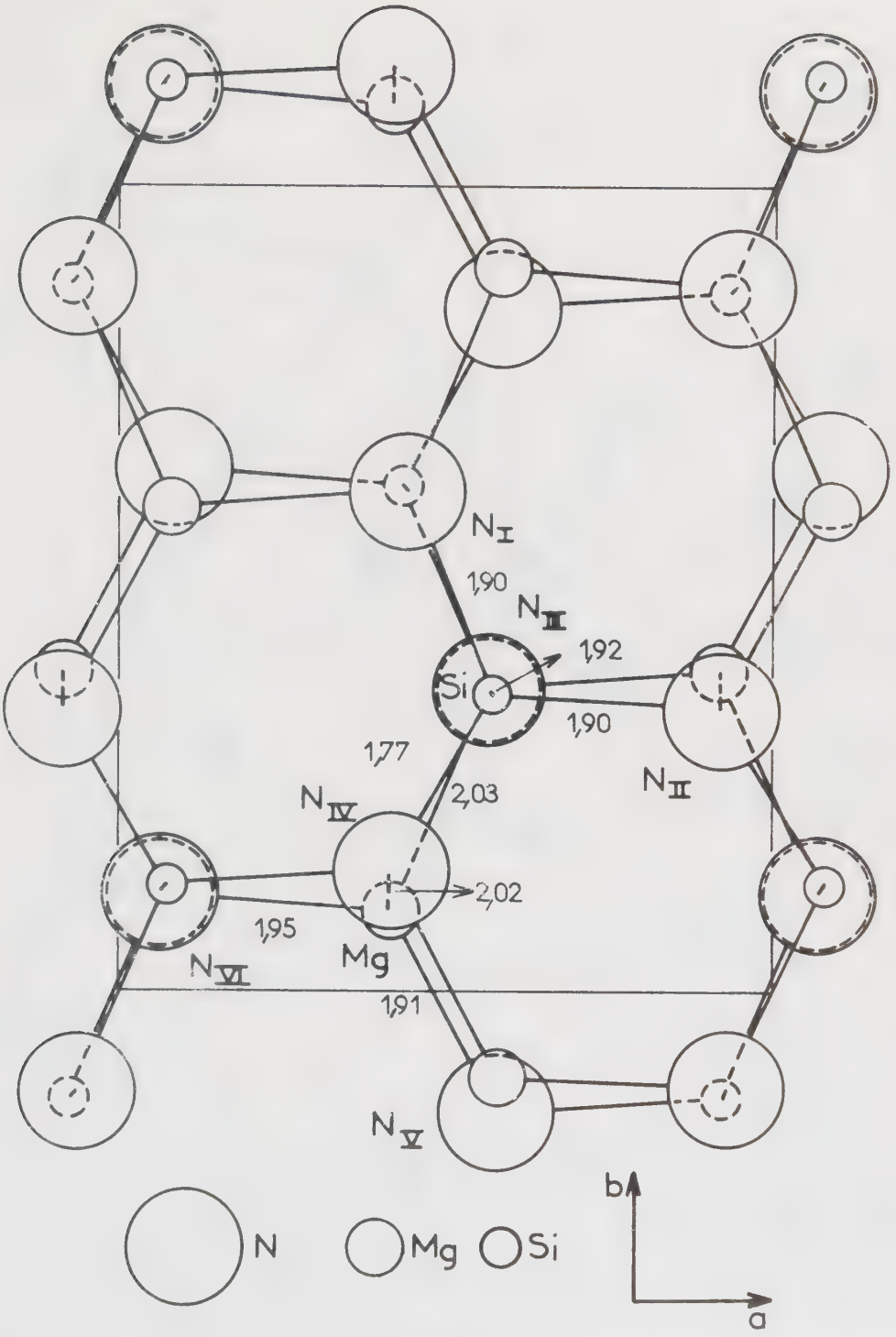

N_I
1,90
N_III
1,92
Si
1,90
1,77
N_IV
2,03
N_II
2,02
1,95
Mg
N_VI
1,91
N_V
N
Mg
Si
b
a

Fig 17

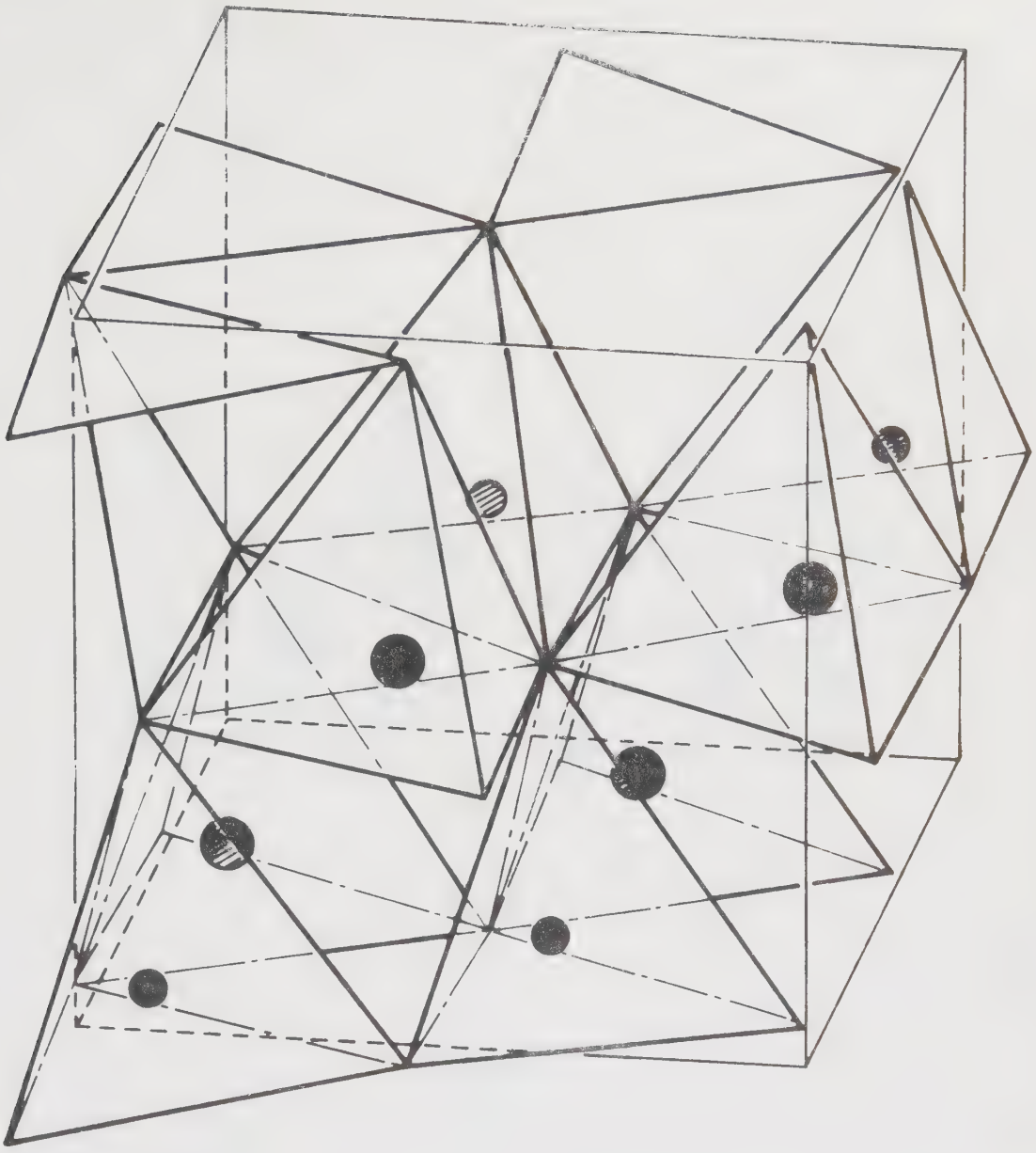


Fig 18

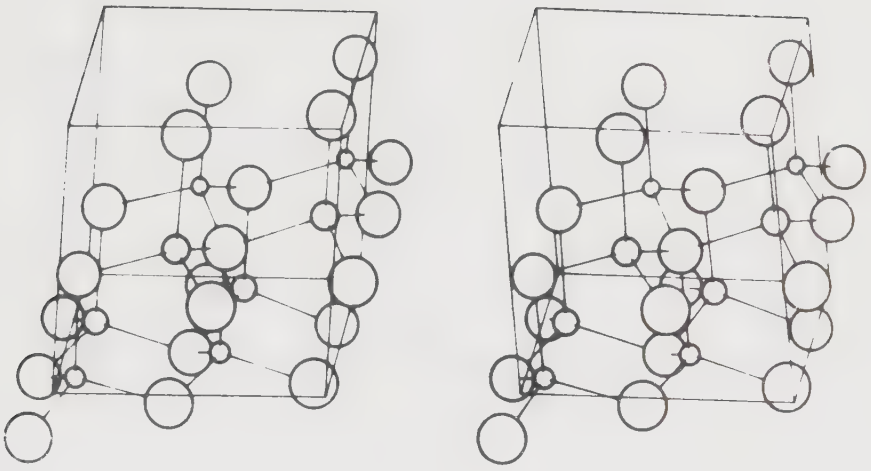


Fig 19

Tableau IX

Si - N (I) = $I,89_8$ Å		
Si - N (2) = $I,90_3$	}	$I,87_3$ Å
Si - N (3) = $I,92_2$		
Si - N (4) = $I,76_7$		
N - N = $3,03_2$	(Si - 4N)	
Si - Si = $3,I0_0$		
Mg - N (3) = $2,02_8$		
Mg - N (4) = $2,02_3$	}	$I,97_7$ Å
Mg - N (5) = $I,90_7$		
Mg - N (6) = $I,95_I$		
N - N = $3,21_3$	(Mg - 4N)	
Mg - Mg = $3,27_8$		

Tableau X

Ge - N (I) = $I,98_8$ Å		
Ge - N (2) = $I,90_3$	}	$I,95_3$ Å
Ge - N (3) = $I,96_3$		
Ge - N (4) = $I,95_8$		
N - N = $3,I8_7$	(Ge - 4N)	
Ge - Ge = $3,I9_9$		
Mg - N (3) = I,98,8		
Mg - N (4) = $2,06_6$	}	$I,98_6$ Å
Mg - N (5) = $I,95_8$		
Mg - N (6) = $I,93_3$		
N - N = $3,24_2$	(Mg - 4N)	
Mg - Mg = $3,20_8$		

Un seul d'entre eux, $BeSiN_2$, est un nitrure double dont le cation correspondant est très petit.

La distance moyenne Ge-N : $1,95_3$ Å est pratiquement identique à la valeur trouvée récemment dans le nitrure double de zinc et de germanium (Ge-N = $1,94_9$) qui diffère par contre des deux composés magnésiens par le désordre de ses cations (76). Elle est plus grande que la distance calculée pour le nitrure de germanium (en supposant son isotypie avec les deux formes analogues du nitrure de silicium) et celles qui ont été observées très récemment dans $CaGeN_2$ et $Ca_{1-x}GeN_2$ (77) :

		Ge-N en Å
$MgGeN_2$		$1,95_3$
$ZnGeN_2$	(76)	$1,94_9$
α-Ge_3N_4	(31)	1,836
β-Ge_3N_4	(31)	1,836
~~Ca_3N_2~~ $CaGeN_2$	(77)	$1,85_3$
$Ca_{1-x}GeN_2$	(77)	$1,84_7$

Les distances Mg-N sont très voisines dans $MgSiN_2$ et $MgGeN_2$: $1,98_6$ Å pour celui-ci et $1,97_7$ Å pour celui-là. Ces distances sont inférieures à celles qui ont été trouvées dans Mg_3N_2 (78) et LiMgN (47) et qui sont égales respectivement à $2,13_7$ Å et $2,15_2$ Å.

La comparaison des valeurs obtenues pour cette distance Mg-N dans le nitrure simple et dans les deux nitrures salins, nous incite à penser que son caractère ionique diminue quand on passe de Mg_3N_2 à $MgSiN_2$ et $MgGeN_2$.

En outre, si l'on compare la distance Si-N (ou Ge-N) dans les deux formes α et β de Si_3N_4 (ou Ge_3N_4) à celle que l'on observe dans $MgSiN_2$ (ou $MgGeN_2$), nous constatons au contraire que le caractère ionique de la liaison Si-N (ou Ge-N) augmente quand on passe du nitrure simple au nitrure double.

On peut remarquer de plus que, dans les structures tétraédriques de ce type, la différence de longueur des liaisons A-N et B-N est toujours inférieure à celle qu'on observe entre les valeurs trouvées dans les nitrures simples des

éléments A et B. Il en est de même si l'on considère les composés oxygénés analogues. Ce type structural tendrait donc à diminuer l'écart entre les deux distances moyennes cation-anion.

Parmi les corps formulés ABX_2 on connait surtout aujourd'hui le groupe des composés pour lesquels A = Zn et Cd ; B = Si, Ge, Sn et X = As et P (79) et ceux qui appartiennent au type $AgMY_2$ et $CuMY_2$ avec M = Al,Ga, In et Y = S, Se , Te (80). Tous sont isotypes de la chalcopyrite et dérivent donc de la blende. De même, les composés $MgSiN_2$ et $MgGeN_2$ (81) constituent avec $BeSiN_2$ (48), $ZnGeN_2$ (76) $LiGaO_2$ (72) et β-$NaFeO_2$ (73) une famille isostructurale nouvelle et encore peu connue de corps ABX_2 qui se rattache au type wurtzite.

Il s'agit donc là de deux séries analogues dérivées, par l'empilement de leurs anions, des deux types fondamentaux : cubique faces centrées et hexagonal compact.

CHAPITRE VI

ETUDE DU SYSTEME Mg_3N_2 - Ca_3N_2

Les résultats décrits dans les chapitres précédents ont étendu nos connaissances du nitrure de magnésium et des composés résultant de ses réactions avec les nitrures acides des éléments du groupe IVB. Les corps résultant de la combinaison de nitrures basiques sont par contre peu nombreux.

Dans ce genre on ne connait guère que les nitrures doubles obtenus par réaction entre les nitrures de la colonne II A et le nitrure de lithium. La série est aujourd'hui complète. Cela tient notamment à la grande réactivité de Li_3N. Le premier, LiMgN, a été préparé par Juza, les autres par Aubry et ses collaborateurs. Il s'agit dans tous les cas d'une combinaison équimoléculaire :

$$Li_3N + M_3N_2 \rightarrow 3\ LiMN$$

avec M = Be-Mg-Ca-Sr et Ba - (82)(47)(83)(84)(85).

Les combinaisons entre deux des nitrures du groupe IIA étant par contre inconnues, nous avons étudié les possibilités de réaction entre les nitrures de calcium et de magnésium. L'existence de ces nitrures doubles pourrait éventuellement permettre, par action sur les nitrures acides du groupe IVB, d'obtenir des composés quaternaires encore que les premiers résultats de Charlot, avec Si_3N_4 et LiCaN, aient montré que celui-ci se comportait apparemment comme un mélange des deux nitrures de lithium et de calcium (53).

L'étude du système Ca_3N_2 - Mg_3N_2 est gênée par la facilité avec laquelle les deux nitrures se subliment (950°C pour Ca_3N_2, dès 850°C pour Mg_3N_2). On doit donc travailler en tube scellé. Nous les avons choisi en acier inoxydable.

L'étude a été conduite avec des mélanges pulvérulents Ca_3N_2 + Mg_3N_2 de diverses compositions scellés sous azote. Les durées du chauffage ont été de 24 h pour toutes nos expériences. Le seuil de réaction détecté par analyse ra-

diocristallographique en opérant avec des mélanges pour lesquels $Mg_3N_2/Ca_3N_2 = 1$ se situe à 800°C encore qu'à cette température l'évolution soit extrêmement lente. La réaction :

$$Mg_3N_2 + Ca_3N_2 \rightarrow Mg_3Ca_3N_4$$

est totale en 24 h dès 1050°C. Nous avons vérifié que dans ces conditions le système avait atteint son état d'équilibre. On obtient un nitrure ternaire de magnésium et de calcium caractérisé par le diagramme Debye-Scherrer suivant, riche en raies que la figure 20 permet de comparer aux diagrammes des nitrures simples.

Tableau XI

d Å	I/I_o	d Å	I/I_o
3,06	6	1,021	13
2,73	100	1,004	3
2,15	80	0,962	5
2,02	36	0,953	8
1,763	57	0,922	10
1,687	13	0,913	10
1,482	23	0,885	14
1,453	10	0,846	6
1,365	26	0,842	11
1,332	29	0,840	17
1,221	9	0,837	11
1,137	19	0,819	23
1,130	14	0,812	26
1,081	25	0,785	8

Nous avons étudié, dans les mêmes conditions que ci-dessus et selon les mêmes techniques, des mélanges dont la composition est exprimée par le rapport $Mg_3N_2/Ca_3N_2 = x$ qui varie de 4 à 0,25. Dans tout cet intervalle, nous n'avons

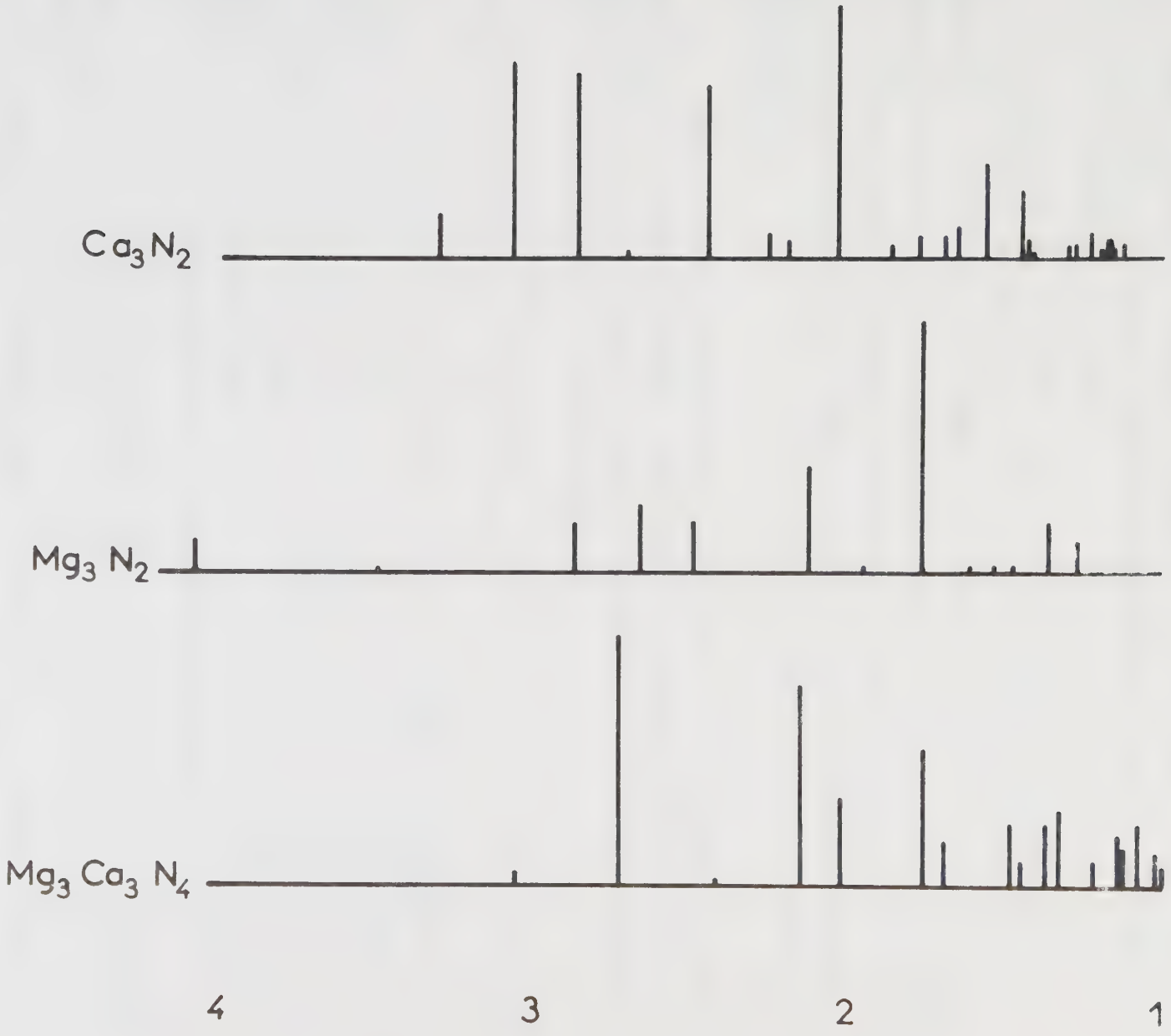


Fig 20

pas observé d'autre phase nouvelle. Un des nitrures binaires apparait toujours à côté de $Mg_3Ca_3N_4$ sauf pour la composition correspondant à x = 1 pour laquelle ne se manifeste plus la présence des produits initiaux. Aucune solution solide n'intervient dans ce système. La différence des diamètres des ions Ca^{++} et Mg^{++} en est probablement la cause.

$Mg_3Ca_3N_4$ est une poudre violet-clair très hygroscopique de densité d = 2, 82 $\pm$ 0,02. Sa structure est plus complexe que celle des deux nitrures simples qui sont isotypes (structure anti-bixbyite) (78)(18). Il ne nous a pas été possible d'indexer le diagramme Debye-Scherrer de $Mg_3Ca_3N_4$, qui ne présente pas d'analogie nette et immédiate avec celui des nitrures simples. Il n'en dérive pas par exemple, par une démultiplication de raies traduisant un abaissement de symétrie de la maille. L'étude structurale complète sera entreprise ultérieurement.

$Mg_3Ca_3N_4$ est hydrolysable très facilement ; il est attaqué instantanément par les solutions aqueuses acides même très diluées. Les solutions alcalines libèrent quantitativement l'azote comme ammoniac. En conséquence $Mg_3Ca_3N_4$ doit être classé parmi les nitrures ioniques.

La réaction de $Mg_3Ca_3N_4$ avec l'oxygène sec a été suivie par thermogravimétrie avec différentes vitesses de chauffage.

Les phénomènes restent qualitativement les mêmes pour des élévations de température de 150° et de 30°C par heure. Dans ce dernier cas, la figure 21 représente le thermogramme. L'action de l'oxygène débute dès 350°C et devient extrêmement brutale dans un intervalle de température compris entre 500 et 600°C dans lequel a lieu la plus grande partie de la réaction. Celle-ci est totale à 625°C et les gains de masse observés et calculés sont en excellent accord : 15,25 et 15,35 mg respectivement pour l'expérience représentée.

Le terme final est un mélange de MgO et CaO. Par trempe, à diverses températures, des systèmes en cours de réaction, on n'observe aucune autre phase. Il ne se forme pas d'oxynitrure.

$Mg_3Ca_3N_4$ est le premier terme d'une série que nous souhaitons développer par la suite. Néanmoins cette étude nécessite une parfaite connaissance des nitrures simples de départ. Ce problème est résolu pour Be_3N_2 (1)(2)(86), Mg_3N_2 (78) et Ca_3N_2 (18), mais il reste encore fort compliqué en ce qui concerne les nitrures de strontium et de baryum.

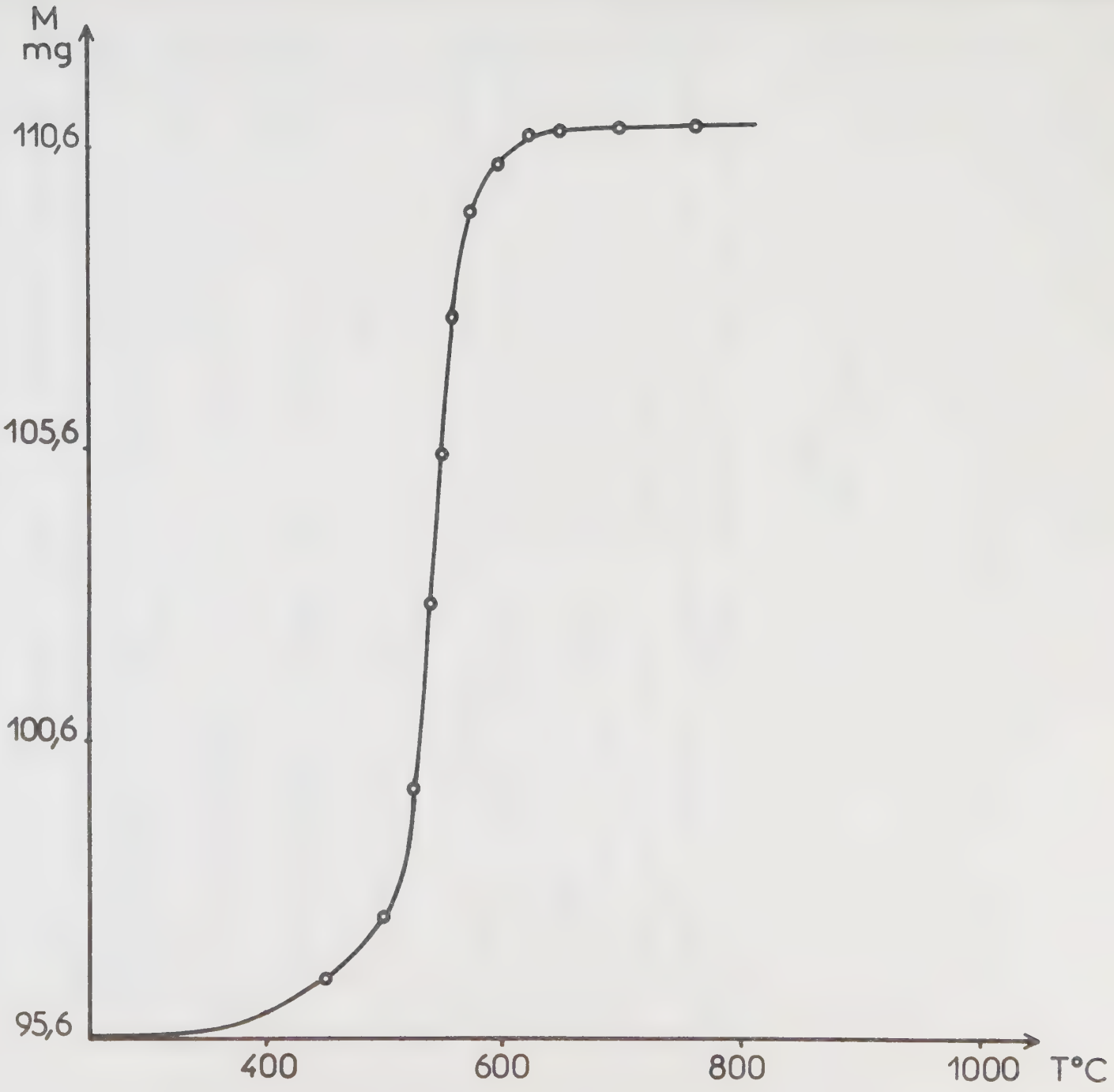


Fig 21

CHAPITRE VII

ETUDE DES SYSTEMES M_3^{II} N_2/TiN

Après avoir étudié les réactions de Mg_3N_2 avec les nitrures des premiers éléments du groupe IVB, il nous a paru intéressant d'entreprendre un travail analogue avec TiN. La littérature signalait l'existence d'un nitrure double de ce genre : Li_5TiN_3, mis en évidence par Juza dans le système binaire Li_3N-TiN (12). Ce produit cependant n'avait pas été isolé dans un état de grande pureté. Sa formulation est celle d'un dérivé du titane IV, bien qu'il soit en réalité préparé à partir du seul nitrure connu TiN. Il faut donc supposer une oxydation en cours de réaction avec intervention d'azote ou d'ammoniac :

$$3\ TiN + 5\ Li_3N + NH_3 \rightarrow 3\ Li_5TiN_3 + 3/2\ H_2$$

$$3\ TiN + 5\ Li_3N + I/2\ N_2 \rightarrow 3\ Li_5TiN_3$$

mais les auteurs ne l'explicitent en aucune façon, ni ne donnent aucun schéma réactionnel.

Il semblait donc intéressant d'étudier le comportement de TiN vis à vis des nitrures de type Mg_3N_2.

Nous avons réalisé un grand nombre d'expériences en employant Mg_3N_2, Ca_3N_2 et TiN ou les éléments correspondants. L'intervalle de température exploré est situé entre 1000° et 1300°C et nous avons opéré en tube scellé ou en nacelle avec parfois remplacement de l'azote par l'ammoniac.

Quelques expériences ont même été réalisées en utilisant des métaux alcalins (Na-X) au lieu des éléments du groupe II A.

Tous nos essais se sontavérés négatifs et nous n'avons détecté aucun composé nouveau ; le tableau XII en donne le résumé :

Tableau XII

	Température	Durée	Mode opératoire	Résultats
Mg_3N_2/TiN				
rapport 1/1	1050°C	24 h	Tube scellé SiO_2	Aucune réaction
"	1160°C	"	"	"
	1300°C	"	"	"
Ca_3N_2/TiN				
rapport 1/1	1000°C	36 h	"	"
"	1100°C	"	"	"
"	1200°C	"	"	"
rapport 2/1	1150°C	24 h	Sous azote	"
Tin/Mg				
rapport 1/6	1000°C	"	Tube scellé SiO_2	"
"	"	"	Sous argon	"
TiN/Ca				
rapport 1/6	"	"	Tube scellé SiO_2	"
		48 h	Sous argon	"
TiN/Na				
rapport 1/4	800°C	24 h	Tube scellé SiO_2	Le tube explose
TiN/K				
rapport 1/2	600°C	"	"	"
Ti/Mg				
rapport 1/2	1000°C	"	Sous azote	Aucun composé inédit
Ti/Ca				
rapport 1/2	1200°C	24 h	"	"
"	1000°C	"	Sous ammoniac	"

Depuis l'abandon de cette partie de notre travail, Charlot a montré que le composé Li_5SiN_3, analogue au dérivé du titane et préparé par les mêmes auteurs (12) est en réalité plus riche en nitrure basique que ne l'indique la formule. Il s'agit de Li_8SiN_4 qui intervient avec deux autres nitrures doubles Li_2SiN_2 et $LiSi_2N_3$ dans le système Li_3N - Si_3N_4 (53).

Il y aurait donc lieu de vérifier l'existence de Li_5TiN_3 qui était a priori une des justifications des recherches dans ce domaine.

CONCLUSION

Le présent travail avait pour but l'étude de quelques combinaisons azotées du magnésium.

L'obtention sous forme monocristalline de la seule variété allotropique du nitrure Mg_3N_2, nous a permis d'établir sa structure cristalline complète. Mg_3N_2 est du type anti-bixbyite ; les atomes d'azote forment un empilement cubique à faces centrées dont les sites tétraédriques sont occupés aux trois-quart par les atomes de magnésium.

Le nitrure de magnésium manifeste son caractère basique dans des réactions avec les nitrures des éléments IVB et donne des combinaisons de type salin. Nous avons ainsi préparé $MgSiN_2$ et $MgGeN_2$ dont nous avons en outre donné divers autres modes d'obtention. L'étude de quelques unes des propriétés chimiques de ces composés, en particulier leur réactivité avec l'oxygène, a été entreprise : on obtient sans formation de composé intermédiaire, les métasilicate et métagermanate correspondants.

La structure cristalline de $MgSiN_2$ et $MgGeN_2$ a été déterminée en tenant compte de leur analogie avec $BeSiN_2$. Ils dérivent, tous les deux, de la wurtzite ; les atomes d'azote forment ici un empilement légèrement distordu de type hexagonal compact dans lequel les sites tétraédriques sont occupés pour un quart par les atomes de magnésium et pour un quart par les atomes de silicium ou de germanium.

Par contre, nous n'avons pas pu obtenir de combinaison entre Mg_3N_2 et le nitrure d'un élément du groupe IVA, le titane.

Enfin l'étude du système Mg_3N_2/Ca_3N_2 nous a permis de mettre en évidence le nitrure double $Mg_3Ca_3N_4$. La détermination de la structure cristalline de ce composé ionique, très réactif, sera bientôt entreprise en même temps que l'étude de toute la série des composés analogues du groupe II.

BIBLIOGRAPHIE

1) M.von STACKELBERG et R.PAULUS, Z.physik. Chem., 1933, B 22, 305.

2) P.ECKERLIN et A.RABENAU, Z. anorg. allg.Chem., 1960, 304, 218.

3) G.HAGG, Z. Krist., 1932, 32, 470.

4) D.W. MITCHELL, Ind. Eng. Chem., 1949, 41, 2027.

5) EICHEL, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie, 8è Edition, Calcium, n° 28-B-2, page 328.

6) L.WOHLER, Z. Electrochem., 1926, 32, 420.

7) L.WOHLER et O.BOCK, Z. anorg. allg. Chem., 1924, 134, 221.

8) J.LANG, Ann. Chim., 1956, 13, 1, 745.

9) H.FRANCK et V.LOUIS, Z. anorg. allg. Chem., 1939, 242, 148 ; Chim.et Ind., 18è Congrès Chim. Ind. Nancy,1938, 852.

10) A.RABENAU et P.ECKERLIN, Naturwiss.,1959, 3, 106 ; Spec. Ceram. Proc. Symposium, Brit, Ceram, Research Assoc. Stoke on Trent,1959, p 136 ; et Communication privée.

11) R.S. BRADLEY, D.C. MUNRO et M. WHITFIELD, J. inorg. nucl. chem., 1966, 28, 1803.

12) R.JUZA, H.H. WEBER et E.MEYER-SIMON, Z.anorg. allg. Chem., 1953, 273, 48.

13) PAPPAS, Acta chem. Scand, 1949, 3, 36.

14) S.LACROIX et M.LABALADE, Anal. chim. Acta, 1949, 3, 383.

15) P.BEVILLARD, Bull. Soc. chim., Fr.,1954, 296.

16) J.GUYADER, Thèse d'état, 1970, Rennes, B, n° 113-61.

17) TUCKER, J.Iron and Steel Inst., 1927, 115, 412.

18) Y.LAURENT, J.LANG et M.TH.LE BIHAN, Acta Cryst., 1968, B 24, 494.

19) H.MOISSAN C.R. Acad. Sc. Paris, 1898, 127, 497.

20) H.MOISSAN Ann. Chim. Phys., 1399, (7) 18, 289.

21) P.DUTOIT et A.SCHNORFF, C.R. Acad. Sc. Paris, 1928, 188, 300.

22) A.von ANTROPOFF et E.FALK, Z.anorg. allg. Chem., 1930, 187, 405.

23) R.JUZA, Die Chemie, 1945, 58, 25.

24) H.H.FRANCK, M.A.BREDIG et G.HOFFMAN, Naturwiss., 1933, 21, 330.

25) Y.LAURENT, J.DAVID et J.LANG, C.R. Acad. Sc. Paris, 1964, 259, 1132.

26) Y.LAURENT, Rev. Chim. Min., 1968, 5, 1019.

27) R.MARCHAND, Y.LAURENT, J.LANG et M.TH. LE BIHAN, Acta Cryst., 1969, B25, 2157.

28) O.BORGEN et H.M. SEIP, Acta Chem. Scand. 1961, 15 (8), 1789.

29) G.BRAUER, Handbuch der Präparativen anorganischen chemie, F.Enke Verlag, Stuttgart, 1960, Tome I, 641.

30) P.POPPER et B.F. RUDDLESDEN, Nature, 1957, 179, 1129.

31) W.D. FORGENG et B.F.DECKER, Trans. Met. Soc. AIME, 1958, 212, 343.

32) DUWEZ et ODELL, Trans. Electrochem. Soc., 1950, 97, 299.

33) H.SAINTE CLAIRE DEVILLE et CARON, C.R. Acad. Sc. Paris, 1857, 44, 394.

34) A.GEUTHER, Jahresb., 1865, 189.

35) V.MERZ, J. pharm. Ch. Fr., 1892, 26, 465.

36) P.L. ASLANOGLOU, Chem. News, 1896, 73, 115.

37) A.ROSSEL, Chem. News, 1896, 73, 62.

38) W.EIDMAN et L.MOSER, Ber., 1901, 34, 390.

39) C.MATIGNON et LASSIEUR, C.R. Acad. Sc. Paris, 1912, 154, 63.

40) P.LAFFITTE, E.ELCHARDUS et P.GRANDADAM, Rev. Ind. Min. Fr., 1936, 365, 361.

41) P.BELIN, Bull. Soc. Ch. Fr., 1962, 2229.

42) A.J. BRADLEY et A.H. JAY, Proc. Phys. Soc., 1952, 44, 563.

43) International Tables for X-Ray Crystallography, Birmingham, Kynoch Press, 1952, I.

44) J.RIEBER, Diss. Hannover, 1930.

45) J.LANG, P.L'HARIDON et Y.LAURENT, 7è Coll. Philips d'Analyse par les rayons X, Lyon, 1967.

46) R. W.G. WYCKOFF, Crystal Structures, John Wiley and sons, Vol 2, page 2.

47) R.JUZA et F. HUND, Z.anorg. allg. Chem., 1948, 257, 1.

48) P.ECKERLIN, Z.anorg. allg. chem., 1967, 353, 225.

49) Y.LAURENT et J.LANG, C.R. Acad. Sc. Paris, 1966, 262, 103 ; C.R. Acad. Sc. Paris, 1966, 263, 340.

50) J.GUYADER et J.LANG, Rev. Chim. Min., 1967, 4, 937.

51) J.GAUDE et J.LANG, C.R. Acad. Sc. Paris, 1969, 268, 1785.

52) J.DAVID et J.LANG, C.R. Acad. Sc. Paris, 1965, 261, 1005.

53) J.LANG et J.P. CHARLOT, Rev. Chim. Min., 1970, 7, 121.

54) LELY, Ber. Deutsch. Keram. Ges., 1955, 32, 229.

55) M. BILLY et F.COLOMBEAU, C.R. Acad. Sc. Paris, 1967, Série C, 264, 392.

56) HEINE et SCHERRER, Helv. Chim. Acta, 1940, 13, 489.

57) NOVIKOV, Zurnal Prikladnoj Chim., 1947, 20, 431.

58) P.PASCAL, Traité de Chimie Minérale, Ed. Masson Tome VIII (2) - page 577.

59) R.MARCHAND, Rev. Chim. Min., 1970, 7, 87.

60) J.GUYADER et J.LANG, C.R. Acad. Sc. Paris, 1970, 270, C, 719.

61) M.MAUNAYE et J.LANG, Mat. Res. Bull., 1970, 5, 793.

62) M.MAUNAYE, J.GUYADER, R.MARCHAND, Y.LAURENT, J.LANG, Comm. Soc. Chim. Fr., Angers, déc. 1970.

63) J.DAVID et J.LANG, C.R. Acad. Sc. Paris, 1967, 265, 581.

64) H.JACOBS et R.JUZA, Z.anorg. allg. Chem., 1969, 370, 254.

65) G.H. MOREY et W.C. JOHNSON, J. Ann.Chem. Soc., 1952, 54, 3603.

66) P.PASCAL, Traité de chimie Minérale, tome 10, page 81.

67) DENNIS, TRESSLER et HANCE, J.Ann. Chem. Soc., 1923, 45, 2033.

68) P.ECKERLIN, A.RABENAU et H.NORTMANN, Z. anorg. allg. Chem., 1967, 353, 113.

69) V.VAND, P.F. EILAND et R.PEPINSKY, Acta Cryst., 1957, 10, 303.

70) J.B. FORSYTH et M.WELLS, Acta Cryst., 1959, 12, 412.

71) F.M. MOORE, Acta Cryst., 1963, 16, 1169.

72) M.MAREZIO, Acta Cryst., 1965, 18, 481.

73) F.BERTAUT et P.BLUM, C.R. Acad. Sc. Paris, 1954, 239, 429.

74) I.IDRESTEDT et C.BROSSET, Acta Chem. Scand., 1964, 18 (8), 1879.

75) K.HEDBERG, J.Ann. Chem. Soc., 1955, 77, 6491.

76) M.MAUNAYE, P.L'HARIDON, Y.LAURENT et J.LANG, Bull, Soc. Fr. Min. et Crist., (sous presse).

77) M.MAUNAYE, J.GUYADER, Y.LAURENT et J.LANG, Bull. Soc. Fr. Min. et Crist., (sous presse).

78) J.DAVID, Y.LAURENT et J.LANG, Bull. Soc. Fr. Min. et Crist., (sous presse).

79) B.RAY, J. of Math. Science, 1967, 2, 284.

80) H.HAHN, G.FRANK, W.KLINGER, A.D.MEYER et G.STORGER, Z. anorg. allg. Chem., 1953, 271, 153.

81) J.DAVID, Y.LAURENT et J.LANG, Bull. Soc. Fr. Min. et Crist., 1970, 93, 153.

82) J.F.BRICE, J.P.MOTTE et R.STREIFF, C.R. Acad. Sc. Paris, 1969, 269, C, 910.

83) J.AUBRY, M.FROMONT et R.STREIFF, C.R. Acad. Sc. Paris, 1966, 262, C, 1785.

84) J.F.BRICE, J.P.MOTTE et J.AUBRY, C.R. Acad. Sc. Paris, 1970, 270, C, 1658.

85) J.F.BRICE et J.AUBRY, C.R. Acad. Sc. Paris, 1970, 271, C, 825.

86) D.HALL, G.E.GURR et G.A.JEFFREY, Z. anorg. allg. Chem., 1969, 369, 108.

ANNEXES

Afin de ne pas alourdir le texte de notre mémoire, nous avons rassemblé ci-après quelques détails concernant les formules et les méthodes de calculs que nous avons employées.

Chacune de ces annexes est précédée d'une référence bien connue en général à laquelle on peut se reporter pour plus ample information.

ANNEXE I

METHODE D'EXTRAPOLATION DE BRADLEY ET JAY

Cf. A. GUINIER - Théorie et Technique de la radiocristallographie, 2ème édition - Dunod - Paris, p. 223.

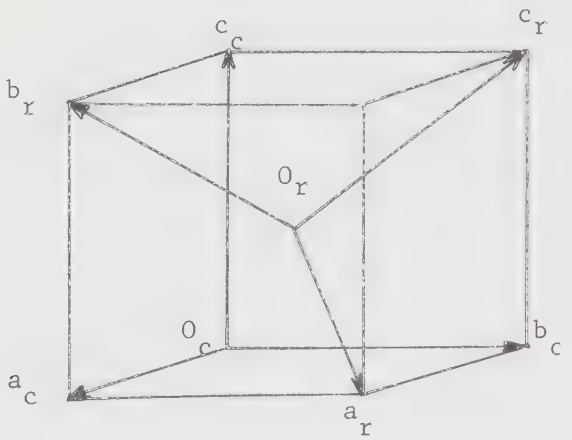
Cette méthode est applicable dans le cas de cristaux cubiques. On effectue le calcul de a à partir de différentes valeurs de d pour lesquelles $\theta > 60°$. Les valeurs trouvées pour a varient en fonction de θ et la valeur exacte est celle qu'on extrapole pour $\theta = \frac{\pi}{2}$.

Cette extrapolation est facile si on porte les valeurs de a en fonction de $\cos^2 \theta$. Bradley et Jay montrent en effet que les erreurs systématiques dues à l'excentricité et à la contraction du film sont proportionnelles, quand θ est grand, à $\cos^2 \theta$.

ANNEXE II

CORRESPONDANCES ENTRE LE SYSTEME CUBIQUE CENTRE ET LE SYSTEME RHOMBOEDRIQUE SIMPLE QUI EN DERIVE.

Si nous appelons a_c , b_c et c_c un repère cubique et a_r , b_r et c_r le repère rhomboédrique choisi de façon à conserver un axe de rotation ternaire, nous avons :



$$a_r = \frac{1}{2} (a_c + b_c - c_c)$$

$$b_r = \frac{1}{2} (a_c - b_c + c_c)$$

$$c_r = \frac{1}{2} (-a_c + b_c + c_c)$$

Le paramètre a_r est égal à la demi-diagonale du cube, soit : $a_c \frac{\sqrt{3}}{2}$

L'angle α (paramètre du rhomboèdre) est tel que : $\cos \alpha = -\frac{1}{3}$.

Si donc h, k et l sont les indices d'un plan repéré selon un système d'axes rhomboédriques, la matrice de transformation est :

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

Les indices de ce plan dans le système cubique correspondant seront H, K et L tels que :

$$H = h + k$$
$$K = h + l$$
$$L = k + l$$

ANNEXE III

CALCUL PERMETTANT DE MONTRER L'ANALOGIE STRUCTURALE DE DEUX COMPOSES DONT ON NE POSSEDE QUE LES DIAGRAMMES DEBYE-SCHERRER

Cf : Diplôme d'Etudes Supérieures

J.J. SCHAAL – Strasbourg, Juin 1965.

Pour effectuer cette étude, il suffit de réaliser l'enregistrement des diagrammes de diffraction sur un même diffractomètre et avec une même anticathode. A près indexation des différentes raies, on mesure l'intensité des raies diffractées. L'intensité de la raie diffractée est proportionnelle à sa surface, mais en première approximation, nous pouvons considérer qu'elle est proportionnelle à la hauteur de raie.

Après mesure des hauteurs de raies pour deux des composés supposés isotypes, on dispose donc de deux ensembles de valeurs :

$$H_1 , H_2 , \ldots . H_p , H_n$$

et $H'_1, H'_2 \ldots . H'_p, H'_n$ avec $1 \leqslant p \leqslant n$

où H_p représente la hauteur de la $p^{ième}$ raie du 1er composé, et H'_p représente la hauteur de $p^{ième}$ raie du 2è composé, n étant le nombre de raies mesurées.

Le problème revient à comparer ces deux ensembles et à déterminer, vu les erreurs expérimentales et aléatoires, s'ils sont identiques ou non.

a) traitement mathématique

Considérons d'une façon générale deux ensembles de valeurs

H_p et H'_p où p varie de 1 à n. On peut poser à priori :

$$H_p = f\ (H'_p)$$

où la fonction f est une fonction plus ou moins complexe, dépendant d'un nombre plus ou moins grand de constantes.

Exemple : $H_p = a\ H'_p + b$

$$H_p = a\ H'^{2}_p + b\ H'_p + c$$

etc...

En utilisant une méthode de moindres carrés, il sera toujours possible de déterminer les valeurs de ces constantes a, b, c, d, ... Le problème est de savoir, dans quelle mesure ces constantes sont significatives, c'est-à-dire de savoir si la loi de variation choisie représente bien le phénomène.

Ces constantes étant traitées comme des variables aléatoires, on peut résoudre ce problème en calculant les écarts "standard" de chacune des constantes σ_a, σ_b, σ_c, ... Il est évident que la valeur de l'écart standard, si la constante est significative, doit être nettement inférieure à la valeur de la constante elle-même.

Deux cas peuvent se présenter :

α) Tous les écarts standard sont égaux ou supérieurs aux constantes. Dans ce cas la fonction f choisie est absurde.

β) Seuls quelques écarts standard sont égaux ou supérieurs aux constantes. Dans ce cas, les constantes ainsi déterminées traduisent simplement la fluctuation des erreurs aléatoires introduites dans chacun des ensembles, et par conséquent ne sont pas significatives. La fonction f peut donc être simplifiée en égalant ces constantes à zéro, et le processus peut être re-recommencé.

b) Application à l'étude de l'isotypie

Si deux composés étaient réellement isotypes, on devrait avoir la relation stricte $H_p = a\ H'_p$. Il est évident que cette relation ne peut être strictement vérifiée. Par conséquent, la fonction f la plus simple, et la première à étudier, sera telle que:

$$H_p = A\,H'_p + B \qquad (1)$$

L'application d'une méthode de moindres carrés conduit à construire les deux droites de régression :

$$H_p = a\,H'_p + b$$

et $$H'_p = a'\,H_p + b'$$

Les valeurs de A et B sont données respectivement par la pente et l'ordonnée à l'origine de la bissectrice des deux droites de régression.
Les valeurs de a, b, a' et b' sont données par les relations :

$$a = \frac{n\Sigma_1^n H_p H'_p - \Sigma_1^n H_p \Sigma_1^n H'_p}{n\Sigma_1^n (H'_p)^2 - (\Sigma_1^n H'_p)^2}$$

$$b = \frac{\Sigma_1^n H_p \Sigma_1^n (H'_p)^2 - \Sigma_1^n H_p H'_p \Sigma_1^n H'_p}{n\Sigma_1^n (H'_p)^2 - (\Sigma_1^n H'_p)^2}$$

$$a' = \frac{n\Sigma_1^n H_p H'_p - \Sigma_1^n H_p \Sigma_1^n H'_p}{n\Sigma_1^n (H_p)^2 - (\Sigma_1^n H_p)^2}$$

$$b' = \frac{\Sigma_1^n H'_p \Sigma_1^n (H_p)^2 - \Sigma_1^n H_p \Sigma_1^n H_p H'_p}{n\Sigma_1^n (H_p)^2 - (\Sigma_1^n H_p)^2}$$

avec $1 \leqslant p \leqslant n$, n étant le nombre de raies mesurées.
Les valeurs des écarts standard des constantes A et B sont données respectivement par :

$$\sigma_A^2 = \frac{n}{n\Sigma_1^n (H'_p)^2 - (\Sigma_1^n H'_p)^2} \times \frac{\Sigma_1^n | D_p |^2}{n - 2}$$

$$\sigma_B^2 = \frac{\Sigma_1^n (H'_p)^2}{n\Sigma_1^n (H'_p)^2 - (\Sigma_1^n H'_p)^2} \times \frac{\Sigma_1^n | D_p |^2}{n - 2}$$

où D_p représente la valeur du résidu :

$$D_p = H^\circ_p - H_p$$

H°_p étant la valeur calculée à l'aide de l'équation (1) après détermination des constantes A et B.

La validité de la méthode des moindres carrés peut être testée à l'aide du coefficient de corrélation $r = \sqrt{a\, a'}$, qui doit être d'autant plus proche de 1 que la méthode est plus valable.

Pour prouver l'isotypie entre les 2 composés il faut que les écarts standard σ_A soient tous inférieurs aux constantes A, et que les écarts standard σ_B soient tous supérieurs ou du même ordre de grandeur que les constantes B. Dans ces conditions, ces constances ne sont pas significatives et on peut considérer que les ensembles de valeurs H_p et H'_p sont liés par la relation :

$$H_p = A\, H'_p$$

relation qui confirme l'isotypie des deux composés.

VU :

Le Président de la Thèse

J.PRIGENT

VU :

Le Directeur de Thèse

J.LANG

VU ET APPROUVE

PERMIS D'IMPRIMER N° 60 A

RENNES, le 15 Janvier 1971

Le Professeur délégué,

D.PELTIER